



**You have downloaded a document from  
RE-BUŚ  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Efekty spektralne dynamicznych oddziaływań kooperatywnych w układach wiązań wodorowych w oparciu o spolaryzowane widma w podczerwieni modelowych kryształów molekularnych

**Author:** Barbara Hachuła

**Citation style:** Hachuła Barbara. (2009). Efekty spektralne dynamicznych oddziaływań kooperatywnych w układach wiązań wodorowych w oparciu o spolaryzowane widma w podczerwieni modelowych kryształów molekularnych. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego



UNIWERSYTET ŚLĄSKI

WYDZIAŁ MATEMATYKI, FIZYKI I CHEMII

**Barbara HACHUŁA**

***Efekty spektralne dynamicznych oddziaływań kooperatywnych  
w układach wiązań wodorowych w oparciu o spolaryzowane  
widma w podczerwieni modelowych kryształów molekularnych***

***Rozprawa Doktorska*** wykonana  
w Zakładzie Fizyki Chemicznej  
Instytutu Chemii  
Uniwersytetu Śląskiego

Promotor: **Prof. UŚ. dr hab. Henryk T. FLAKUS**

Katowice 2009

*Pragnę złożyć wyrazy wdzięczności mojemu opiekunowi naukowemu*

***prof. dr hab. Henrykowi Flakusowi***

*za merytoryczne ukierunkowanie niniejszej rozprawy doktorskiej,  
cenne rady i dyskusje, które w sposób znaczący przyczyniły się  
do jej powstania, a także za cierpliwość, życzliwość i wsparcie  
w trakcie realizacji i redagowania pracy.*

*Składam serdeczne podziękowania:*

***dr Aleksandrze Tyl  
dr Annie Michcie***

*za życzliwość, okazaną pomoc i cenne uwagi  
w trakcie realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej,*

***dr hab. Joachimowi Kuszowi  
dr hab. Romanowi Wrzałikowi  
dr Mieczysławowi Sajewiczowi***

*za pomoc w wykonaniu dodatkowych badań,  
niezbędnych do zrealizowania celów pracy doktorskiej.*

*Niniejszą pracę dedykuję mojemu mężowi i rodzicom,  
w podziękowaniu za pomoc, troskę i wyrozumiałość  
oraz wszelkie słowa otuchy w czasie jej pisania.*

# SPIS TREŚCI:

## I. CZĘŚĆ LITERATUROWA

<b>1. Charakterystyka i metody badawcze wiązania wodorowego</b> .....	12
<b>1.1. Wiązanie wodorowe – wprowadzenie</b> .....	12
<b>1.2. Klasyfikacja wiązań wodorowych</b> .....	14
1.2.1. Podział wiązań wodorowych ze względu na przebieg krzywej energii potencjalnej.....	14
1.2.2. Podział wiązań wodorowych ze względu na strukturę.....	15
1.2.3. Podział wiązań wodorowych ze względu na energię wiązania .....	16
1.2.4. Podział wiązań wodorowych ze względu na konwencjonalność grup protonodonorowych i protonoakceptorowych.....	17
<b>1.3. Biologiczne aspekty wiązania wodorowego</b> .....	19
<b>1.4. Efekty izotopowe H/D w biologii i chemii</b> .....	20
1.4.1. Efekty fizykochemiczne zastąpienia protonu deuteronom .....	20
1.4.2. Wpływ wody ciężkiej na metabolizm organizmów.....	22
<b>1.5. Energia wiązania wodorowego</b> .....	25
<b>1.6. Statyczne oddziaływania kooperatywne w układach wiązań wodorowych</b> .....	28
<b>1.7. Wiązanie wodorowe w kryształach molekularnych...</b> .....	30
<b>1.8. Wiązanie wodorowe w kwasach karboksylowych – ogólna charakterystyka</b> .....	32
<b>1.9. Eksperymentalne i teoretyczne metody badawcze wiązania wodorowego</b> .....	38
1.9.1. Spektroskopia w podczerwieni .....	40
1.9.1.1. Wpływ wiązania wodorowego na widma podczerwone cząsteczek.....	41
1.9.1.2. Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni kwasów karboksylowych .....	43
1.9.2. Spektroskopia Ramana.....	45
1.9.3. Spektroskopia w świetle widzialnym i nadfiolecie .....	46
1.9.4. Spektroskopia Magnetycznego Rezonansu Jądrowego (NMR).....	48
1.9.5. Spektroskopia Jądrowego Rezonansu Kwadrupolowego (NQR).....	50
1.9.6. Nieelastyczne rozpraszanie neutronów (INS).....	51
1.9.7. Metody dyfrakcyjne.....	52
1.9.7.1. Rentgenowska analiza strukturalna.....	53
1.9.7.2. Neutronografia.....	54

<b>2. Modele teoretyczne stosowane do opisu widm w podczerwieni wiązań wodorowych</b>	56
<b>2.1. Wybrane teorie jakościowe widm w podczerwieni</b>	56
2.1.1. Teoria <i>Stiepanowa</i>	57
2.1.2. Teoria <i>Bratoża i Hadżiego</i>	58
2.1.3. Teoria <i>podwójnego minimum</i>	59
2.1.4. <i>Rezonans Fermiego</i>	59
2.1.5. Teorie jakościowe widm w podczerwieni - podsumowanie	62
<b>2.2. Wybrane ilościowe teorie widm podczerwonych wiązań wodorowych</b>	62
2.2.1. Teoria <i>silnego sprzężenia</i>	62
2.2.1.1. Opis izolowanego wiązania wodorowego	62
2.2.1.2. Teoria <i>silnego sprzężenia</i> dla dimerów wiązań wodorowych	66
2.2.2. Stochastyczna teoria <i>Bratoża</i>	68
2.2.3. Teoria <i>Romanowskiego i Sobczyka</i>	69
2.2.4. Teoria <i>Robertsona i Yarwooda</i>	70
2.2.5. Teoria <i>Abramczyk</i>	71
2.2.6. Teoria <i>relaksacyjna</i>	72
2.2.7. Teorie widm podczerwonych układów wiązań wodorowych - podsumowanie	76
<b>2.3. Teoria ekscytonowa</b>	78
2.3.1. Próby przeniesienia formalizmu teorii <i>ekscytonowej</i> do teorii <i>silnego sprzężenia</i>	79
<b>2.4. Nowe efekty spektralne w widmach podczerwonych wiązań wodorowych</b>	81
2.4.1. Łamanie oscylacyjnych reguł wyboru dla dipolowych przejść w podczerwieni	82
2.4.2. Efekty <i>samoorganizacji izotopowej H/D</i>	83
2.4.3. Efekty izotopowe H/D <i>dalekiego zasięgu</i>	85
<b>2.5. Wyjściowy stan wiedzy w dziedzinie widm wiązania wodorowego</b>	86

## **II. BADANIA WŁASNE**

<b>3. Cel pracy</b>	89
<b>4. Metodyka badań</b>	93
<b>4.1. Wybór układów molekularnych do badań własności spektralnych układów wiązań wodorowych</b>	93
<b>4.2. Metodyka pomiaru</b>	95

4.2.1. Rejestracja widma w podczerwieni próbki gazowej .....	97
4.2.2. Rejestracja widma w podczerwieni próbki ciekłej .....	97
4.2.3. Pomiar widma w podczerwieni roztworu badanej substancji w $\text{CCl}_4$ .....	98
4.2.4. Pomiar widma w podczerwieni substancji polikrystalicznej metodą pastylek KBr. ....	98
4.2.5. Pomiar widma w podczerwieni substancji monokrystalicznej .....	99
4.2.5.1. Otrzymywanie monokryształów analizowanych substancji .....	99
4.2.5.2. Otrzymywanie deuterowych pochodnych badanych związków .....	100
4.2.5.3. Rejestracja absorpcji promieniowania w temperaturze ciekłego azotu .....	100

### **III. WYNIKI I ICH DYSKUSJA**

<b>5. Kwas mrówkowy .....</b>	<b>103</b>
5.1. Struktura krystalograficzna kwasu mrówkowego .....	104
5.2. Wcześniejsze studia widm w podczerwieni wiązań wodorowych w kryształach kwasu mrówkowego .....	105
5.3. Wyniki pomiarów widm podczerwonych kwasu mrówkowego .....	107
5.3.1. Badania wstępne .....	107
5.3.2. Pomiary spolaryzowanych widm monokryształów kwasu mrówkowego .....	108
5.4. Omówienie wyników badań spektralnych .....	109
5.4.1. Analiza kształtów pasm $\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{O-D}}$ w widmach pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego .....	109
5.4.2. Efekty dichroizmu liniowego w widmach kryształów molekularnych pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego .....	110
5.4.3. Efekty temperaturowe w widmach kryształów molekularnych pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego .....	111
5.4.4. Efekty rozcieńczenia izotopowego w pasmach $\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{O-D}}$ kryształów kwasu mrówkowego .....	111
5.4.5. Wybór układu modelowego dla ilościowej interpretacji widm wiązania wodorowego w podczerwieni .....	112
5.4.5.1. Model liniowego dimeru wiązań wodorowych .....	114
5.4.5.2. Model tetrameru wiązań wodorowych .....	115
5.5. Obliczenia modelowe kształtów pasm $\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{O-D}}$ .....	117
5.6. Natura oddziaływań ekscytonowych w sieci krystalicznej kwasu mrówkowego .....	120
5.7. Podsumowanie .....	123
Załącznik A. Widma w podczerwieni izotopomerów kwasu mrówkowego .....	A1

<b>6. Kwas mrówkowy – rezonans drgań rozciągających <math>\nu_{C-H}</math> i <math>\nu_{O-H}</math></b>	125
6.1. Analiza anomalnie wysokiej intensywności pasm $\nu_{C-H}$ i $\nu_{O-H}$ w widmach kwasu mrówkowego w fazie gazowej	125
6.2. Teoretyczny opis rezonansu drgań rozciągających $\nu_{C-H}$ i $\nu_{O-H}$	129
6.2.1. Molekuła HCOOH związana wodorowo	129
6.2.2. Rezonans drgań rozciągających $\nu_{C-H}$ i $\nu_{O-H}$	132
6.3. Spektralne konsekwencje przyjętego modelu teoretycznego	135
6.4. Podsumowanie	136
6.4.1. Przypadek widm w podczerwieni kwasu octowego	138
<b>7. 2-Metyloimidazol</b>	141
7.1. Struktura krystaliczna 2-metyloimidazolu	141
7.2. Rezultaty badań spektralnych	143
7.2.1. Badania wstępne	143
7.2.2. Spolaryzowane widma monokryształów izotopomerów 2-metyloimidazolu	144
7.3. Omówienie wyników badań	145
7.3.1. Analiza kształtów pasm $\nu_{O-H}$ i $\nu_{O-D}$ w widmach kryształów 2-metyloimidazolu	145
7.3.2. Efekty dichroizmu liniowego w pasmach $\nu_{O-H}$ i $\nu_{O-D}$	146
7.3.3. Efekty temperaturowe w widmach kryształów 2-metyloimidazolu	147
7.3.4. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów 2-metyloimidazolu	148
7.4. Obliczenia modelowe kształtów pasm $\nu_{O-H}$ i $\nu_{O-D}$	149
7.5. Efekty izotopowe H/D <i>dalekiego zasięgu</i>	150
7.6. Efekty spektralne w paśmie nadtonowym drgania zginającego $\gamma_{N-H\cdots N}$	155
7.7. Podsumowanie	157
Załącznik B. Widma w podczerwieni izotopomerów 2-metyloimidazolu	B1
<b>8. 3-Hydroksybenzaldehyd i 4-hydroksybenzaldehyd</b>	159
8.1. Struktura krystalograficzna 3-hydroksybenzaldehydu (3-HBA)	159
8.2. Struktura krystalograficzna 4-hydroksybenzaldehydu (4-HBA)	161
8.3. Wyniki pomiarów widm podczerwonych kryształów 3-HBA i 4-HBA	164
8.3.1. Badania wstępne	164
8.3.2. Pomiary spolaryzowanych widm monokryształów 3-HBA i 4-HBA	164
8.4. Dyskusja wyników badań widm w podczerwieni kryształów 3-HBA i 4-HBA	165
8.4.1. Rozważania wstępne	165
8.4.2. Efekty dichroizmu liniowego w pasmach $\nu_{O-H}$	165

8.4.3. Efekty dichroizmu liniowego w pasmach $\nu_{O-D}$ .....	167
8.4.4. Efekty temperaturowe w pasmach $\nu_{O-H}$ i $\nu_{O-D}$ .....	167
8.4.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów 3-HBA i 4-HBA.....	168
8.5. Obliczenia modelowe kształtów pasm $\nu_{O-H}$ i $\nu_{O-D}$ kryształów 4-HBA .....	169
8.5.1. Model liniowego dimeru wiązań wodorowych.....	169
8.5.2. Dimer o <i>bocznym</i> , antyrównoległym ułożeniu wiązań wodorowych .....	170
8.6. Obliczenia modelowe kształtów pasm $\nu_{O-H}$ i $\nu_{O-D}$ kryształów 3-HBA .....	171
8.7. Dlaczego widma w podczerwieni kryształów 3-HBA i 4-HBA są prawie identyczne?.....	171
8.7.1. Model centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych .....	173
8.7.2. Model dimeru wiązań wodorowych o symetrii $C_{2v}$ .....	173
8.8. Źródło podobieństwa widm w podczerwieni kryształów 3-HBA i 4-HBA .....	174
8.9. Mechanizm generowania widm kryształów 3-HBA i 4-HBA .....	174
8.10. Podsumowanie .....	176
Załącznik C. Widma w podczerwieni 3-hydroksybenzaldehydu i 4-hydroksybenzaldehydu .....	C1
<b>9. Kwas octowy</b> .....	177
9.1. Struktura krystalograficzna kwasu octowego .....	178
9.2. Omówienie wyników badań spektralnych .....	180
9.3. Podsumowanie .....	185
<b>10. Kwas 3,4-dimetoksyfenylooctowy</b> .....	186
10.1. Struktura krystalograficzna kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego (3,4-DMPAA) .....	186
10.2. Wyniki pomiarów widm w podczerwieni 3,4-DMPAA .....	189
10.2.1. Badania wstępne .....	189
10.2.2. Spolaryzowane widma kryształów 3,4-DMPAA .....	189
10.3. Omówienie wyników badań .....	190
10.3.1. Efekty dichroizmu liniowego w pasmach $\nu_{O-H}$ i $\nu_{O-D}$ .....	191
10.3.2. Efekty temperaturowe w widmach kryształów 3,4-DMPAA .....	191
10.3.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów 3,4-DMPAA .....	192
10.4. Monohydrat kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego (3,4-DMPAA·H <sub>2</sub> O).....	193
10.4.1. Struktura krystalograficzna 3,4-DMPAA·H <sub>2</sub> O.....	193
10.4.2. Porównanie własności spektralnych widm w podczerwieni 3,4-DMPAA i 3,4-DMPAA·H <sub>2</sub> O.....	197
Załącznik D. Widma w podczerwieni 3,4-DMPAA i 3,4-DMPAA·H <sub>2</sub> O .....	D1



<b>11. Problem podobieństwa własności spektralnych indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu</b>	198
11.1. Struktura krystaliczna indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu	199
11.2. Wyniki badań spektralnych kryształów indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu	202
11.3. Omówienie wyników badań	202
11.3.1. Efekty temperaturowe w widmach kryształów indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu	203
11.3.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu	203
11.4. Natura oddziaływań ekscytonowych w sieci krystalicznej indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu	204
11.5. Podsumowanie	205
Załącznik E. Widma w podczerwieni indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu	E1
<b>12. Kwas 2,6-dimetoksybenzoesowy i 2,4,6-trimetoksybenzoesowy</b>	206
12.1. Struktura krystalograficzna kwasu 2,6-dimetoksybenzoesowego i 2,4,6-trimetoksybenzoesowego (2,6-DMBA i 2,4,6-TMBA)	206
12.2. Rezultaty badań spektralnych kryształów 2,6-DMBA i 2,4,6-TMBA	209
12.3. Omówienie wyników badań	209
12.3.1. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów 2,6-DMBA i 2,4,6-TMBA	210
12.4. Podsumowanie	211
Załącznik F. Widma w podczerwieni 2,6-DMBA i 2,4,6-TMBA	F1
<b>13. Kwas 2-butynowy</b>	212
13.1. Struktura krystalograficzna kwasu 2-butynowego	212
13.1.1. Struktura krystalograficzna formy <i>alfa</i> kwasu 2-butynowego	213
13.1.2. Struktura krystalograficzna formy <i>beta</i> kwasu 2-butynowego	214
13.2. Rezultaty badań spektralnych	215
13.2.1. Badania wstępne	215
13.2.2. Spolaryzowane widma monokryształów fazy <i>beta</i> kwasu 2-butynowego	217
13.3. Analiza spolaryzowanych widm w podczerwieni monokryształów fazy <i>beta</i> kwasu 2-butynowego	218
13.3.1. Efekty dichroizmu liniowego w zakresie częstości pasma $\nu_{O-H}$	218
13.3.2. Efekty dichroizmu liniowego w zakresie częstości pasma $\nu_{O-D}$	219
13.3.3. Efekty temperaturowe w widmach kryształów fazy <i>beta</i> kwasu 2-butynowego	219

13.3.4. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów fazy <i>beta</i> kwasu 2-butynowego	219
13.4. Obliczenia modelowe kształtów pasm $\nu_{O-H}$ i $\nu_{O-D}$	220
13.4.1. Wybór układu modelowego dla ilościowej interpretacji widm wiązania wodorowego w podczerwieni	220
13.4.2. Model liniowego dimeru wiązań wodorowych	221
13.4.3. Dimer o <i>bocznym</i> , antyrównoległym ułożeniu wiązań wodorowych	221
13.4.4. Wyniki obliczeń modelowych	224
13.5. Anomalny efekt oddziaływań ekscytonowych w kryształach fazy <i>beta</i> kwasu 2-butynowego	222
13.6. Źródło charakteru dimerowego widm w podczerwieni kryształów fazy <i>beta</i> kwasu 2-butynowego	223
13.7. Widma rozcieńczonych izotopowo kryształów – mechanizmy generacji	226
13.8. Wpływ struktury elektronowej molekuł kwasu 2-butynowego na własności spektralne kryształu	227
13.9. Podsumowanie	228
Załącznik G. Widma w podczerwieni kwasu 2-butynowego	G1
<b>14. Kwas <i>S</i>-(+)-2-(6-metoksy-2-naftylo)propanowy (<i>S</i>-(+)-naproksen)</b>	<b>230</b>
14.1. Struktura krystalograficzna kwasu <i>S</i> -(+)-naproksenu	230
14.2. Wyniki pomiarów widm podczerwonych <i>S</i> -(+)-naproksenu	233
7.2.1. Badania wstępne	233
7.2.2. Spolaryzowane widma monokryształów <i>S</i> -(+)-naproksenu	234
14.3. Omówienie wyników badań	234
7.3.1. Efekty dichroizmu liniowego w widmach kryształów <i>S</i> -(+)-naproksenu	234
7.3.2. Efekty temperaturowe w widmach kryształów <i>S</i> -(+)-naproksenu	236
7.3.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów <i>S</i> -(+)-naproksenu	236
14.4. Podsumowanie	238
14.5. Źródło efektów kolektywnego przeniesienia protonów w sieciach wiązań wodorowych	238
Załącznik H. Widma w podczerwieni <i>S</i> -(+)-naproksenu	H1
<b>15. Podsumowanie</b>	<b>241</b>
<b>16. Osiągnięcia przeprowadzonych badań w ramach pracy doktorskiej</b>	<b>244</b>
<b>17. Literatura</b>	<b>246</b>
<b>18. Aneks (Curriculum Vitae)</b>	<b>261</b>

# **I. CZĘŚĆ LITERATUROWA**

## **ROZDZIAŁ 1**

### **CHARAKTERYSTYKA I METODY BADAWCZE WIĄZANIA WODOROWEGO**

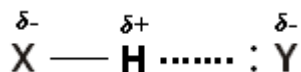
#### **1.1. WIĄZANIE WODOROWE - WPROWADZENIE**

Koncepcja wiązania wodorowego, pomimo prawie 90-letniej historii teoretycznych i eksperymentalnych rozważań, jest nadal aktualna. Ogromne zainteresowanie tym tematem wynika głównie z istotnej roli tego typu oddziaływań międzycząsteczkowych w wielu gałęziach nauki, a także z trwającego wciąż postępu metod teoretycznych oraz eksperymentalnych. Wiązanie wodorowe jest fundamentem organizacji żywych form materii oraz większości procesów biologicznych i biochemicznych takich jak reakcje enzymatyczne, fotochemiczne. Jest ono odpowiedzialne za asocjację wody, będącej podstawą życia na ziemi, za tworzenie podwójnej helisy DNA i jej właściwości związane z przechowywaniem oraz przekazywaniem informacji genetycznych podczas replikacji, a także za drugorzędową strukturę białek i agregację enzymów. Wobec kluczowej roli tego rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych w przyrodzie nie dziwi fakt tak dużej częstotliwości używania tego terminu w pracach naukowych z zakresu nauk przyrodniczych [1]. Nie mniej ważną przyczyną nieustannego zainteresowania tematyką wiązania wodorowego jest ciągły brak uniwersalnej teorii, która pozwalałaby w pełni wyjaśnić zarówno tworzenie, przekształcenia strukturalne jak i własności wiązań wodorowych różnych układów molekularnych.

Od momentu zdefiniowania terminu „*wiązanie wodorowe*” po raz pierwszy przez Latimera i Rodebusha w pracy pt. „*A definitive discussion of the H bond*” [2] w 1920r. do czasów obecnych, pojawiło się wiele prac naukowych poświęconych zarówno teoretycznym jak i eksperymentalnym aspektom tego rodzaju oddziaływania [3-13]. Zagadnieniom związanym z tematyką inżynierii krystalicznej, polegającej na projektowaniu struktur o spodziewanych właściwościach fizycznych, w której wiązanie wodorowe pełni istotną rolę,

poświęca się wiele oryginalnych prac badawczych, opracowań monograficznych, konferencji i sympozjów [14-23]. Świadczy to nieustannym zainteresowaniu wiązaniem wodorowym związanym z jego złożonością oraz trudnościami w określeniu mechanizmów rządzących dynamiką tych oddziaływań.

Wiązanie wodorowe jest specyficznym oddziaływaniem bliskiego zasięgu, w którym cząsteczka kwasu *Brönsteda*, protonodonora R–X–H, oddziałuje z cząsteczką zasady Y–R, tzw. centrum protonoakceptorowym.



Specyficzność wiązania wodorowego jest rezultatem znalezienia się pozbawionego elektronu atomu wodoru w obszarze o dużej gęstości elektronowej,  $\delta^-$ . Atom wodoru, dzięki częściowemu ładunkowi dodatniemu,  $\delta^+$ , utworzonemu wskutek polaryzacji kowalencyjnego wiązania X–H, przyciąga siłami kulombowskimi znajdującą się w pobliżu grupę protonoakceptorową.

Aby mogło powstać wiązanie wodorowe konieczne jest, aby atomy X i Y miały małe promienie kowalencyjne oraz silnie elektroujemny charakter w porównaniu z atomem wodoru. Do grupy protonoakceptorów zalicza się więc atomy posiadające wolne pary elektronowe, np.: O, S, N, chlorowce i ich jony, ale mogą być to też grupy atomów powiązane elektronami  $\pi$ , tj. wiązania wielokrotne lub układy aromatyczne. Donorami protonu w mostkach wodorowych X–H $\cdots$ Y są natomiast grupy: –OH, –NH, –SH, –CH, –XH (X – atom chlorowca).

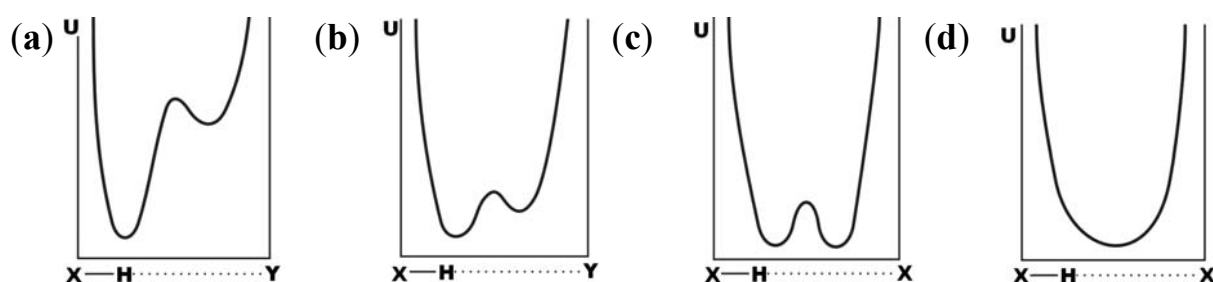
Właściwości fizykochemiczne związków polarnych takich jak: alkohole, aldehydy, kwasy karboksylowe czy też amidy, są w znacznej mierze wynikiem istnienia wiązań wodorowych za pomocą których cząsteczki tych związków łączą się w większe zespoły – asocjaty. Oddziaływania te wymuszają określoną orientację molekuł i prowadzą do zwiększenia sztywności takiego układu cząsteczek, w porównaniu z układami cząsteczek niezasocjowanych. Postaci tworzących się asocjatów zależą przede wszystkim od struktury molekuł, gdyż może występować tzw. efekt steryczny, który utrudnia zbliżenie molekuł na taką odległość, aby możliwe było utworzenie wiązania wodorowego. Związki polarne mają niewątpliwie duże znaczenie praktyczne, są wykorzystywane w różnych gałęziach przemysłu: od przemysłu chemicznego poprzez farmaceutyczny, aż do przemysłu spożywczego. Zatem badanie tej klasy związków w różnych stanach skupienia, zarówno metodami

eksperymentalnymi, ale i z użyciem różnych modeli teoretycznych, jest niezwykle interesujące [24-27].

## 1.2. KLASYFIKACJA WIĄZAŃ WODOROWYCH

### 1.2.1. Podział wiązań wodorowych ze względu na przebieg krzywej energii potencjalnej [28-31]

Ruch protonu w mostku wodorowym związany jest z potencjałem opisującym jego ruch za pomocą krzywych energii potencjalnej, których przebieg przedstawiono na **Rys. 1.1**.



**Rys. 1.1.** Typy krzywych energii potencjalnej w mostku wodorowym [wg 31]

W zależności od rodzaju atomów wchodzących w skład mostka wodorowego oraz siły tworzonego przez atomy wiązania wodorowego możemy wyróżnić dwa typy wiązań wodorowych:

- *asymetryczne wiązanie wodorowe* – z tym rodzajem wiązania wodorowego mamy do czynienia, gdy atomy X i Y tworzące mostek wodorowy ( $X-H\cdots Y$ ) posiadają różną elektroujemność. Krzywa energii potencjalnej jest niesymetryczna i posiada dwa minima o różnej głębokości (**Rys. 1.1a**). Proton znajduje się w głębiej leżącym minimum, a po doprowadzeniu energii aktywacji przeskakuje do płytszego minimum. Prawdopodobieństwo takiego przejścia uzależnione jest od wysokości bariery potencjału oraz od temperatury, która decyduje o obsadzeniu poziomów oscylacyjnych w cząsteczce. Krzywa energii potencjalnej staje się coraz bardziej symetryczna (**Rys. 1.1b**), a bariera potencjału rozdzielająca minima coraz węższa i niższa, w wyniku zmiany siły wiązania wodorowego. Pociąga to za sobą zmianę długości omawianego wiązania. Stąd najdłuższemu wiązaniu odpowiada krzywa przedstawiona na **Rys. 1.1a**, gdzie proton znajduje się przy donorze, natomiast najkrótsze wiązanie wodorowe przedstawia krzywa zaprezentowana na **Rys. 1.1d**.

- *symetryczne wiązanie wodorowe* – występuje pomiędzy dwoma identycznymi atomami o tej samej elektroujemności ( $X-H\cdots X$ ). Krzywa energii potencjalnej jest symetryczna (**Rys. 1.1c**) i ma dwa równoważne minima dla protonu, które są rozdzielone przez płaskie maksimum. Proton zlokalizowany jest w jednym położeniu, aczkolwiek w wyniku doprowadzenia energii może pokonać barierę potencjału i przeskoczyć do sąsiedniego minimum. Zmniejszanie się odległości międzyjądrowej powoduje wzrost siły wiązania i przejście w krzywą z pojedynczym, szerokim minimum (**Rys. 1.1d**).

### 1.2.2. Podział wiązań wodorowych ze względu na strukturę [8,12,32-33]

W klasycznych wiązaniach wodorowych grupa protonodonorowa,  $X-H$ , oddziałuje z grupą protonoakceptorową,  $Y$ . Ponieważ wiązanie wodorowe jest oddziaływaniem stosunkowo bliskiego zasięgu, zatem donor może oddziaływać jednocześnie z większą liczbą akceptorów. W zależności od liczby akceptorów połączonych z grupą protodonorową poprzez wiązania wodorowe można wyróżnić:

- *wiązanie dwucentrowe (liniowe)*, gdzie atom wodoru jest połączony z dwoma różnymi atomami tj.  $X-H\cdots Y$ . Tego rodzaju wiązania występują najczęściej w przypadku silnych wiązań wodorowych;
- *wiązanie trzycentrowe*, w którym atom wodoru łączy się z trzema różnymi atomami, z jednym przez wiązanie kowalencyjne, a z dwoma pozostałymi przez wiązania wodorowe, przy czym można wyróżnić tutaj wiązania dwuakceptorowe  $X-H\cdots(Y_1, Y_2)$  lub dwudonorowe  $(X_1-H, X_2-H)\cdots Y$ . Trzycentrowe wiązania wodorowe istnieją w układach posiadających wiązania wodorowe o średniej mocy. Występują dość często w cząsteczkach węglowodanów, nukleozydów, nukleotydów oraz białek;
- *wiązanie czterocentrowe*, zwane również chelatowym,  $X-H\cdots(Y_1, Y_2, Y_3)$ , występuje niezwykle rzadko w strukturach krystalograficznych (<5%). W przypadku tego rodzaju wiązań wodorowych kąt pomiędzy atomami  $X-H\cdots Y$  musi być większy niż  $90^\circ$ . Odległość  $X-H$  jest większa niż dla wiązań *trzycentrowych*, stąd te wiązania są uważane czasem jako oddziaływania niewiążące.

### 1.2.3. Podział wiązań wodorowych ze względu na energię wiązania [8,12,32]

Jedną z najczęściej stosowanych klasyfikacji wiązań wodorowych jest ich podział ze względu na energię wiązania. Według *Jeffreya* [8] wiązanie wodorowe definiowane jest jako średniej mocy, jeśli jego energia odpowiada energii wiązań wodorowych istniejących pomiędzy cząsteczkami wody czy też cząsteczkami węglowodorów, tj. 4-15 kcal/mol. Wiązania wodorowe o mocy większej niż 15 kcal/mol nazywa się silnymi, a o energii wiązania mniejszej od 4 kcal/mol słabymi wiązaniami wodorowymi. Właściwości wiązań wodorowych o różnej mocy przedstawiono w **Tabeli 1.1**.

**Tabela 1.1.**

Własności wiązań wodorowych [7,8,12,32]

$X - H \cdots Y$	Silne wiązanie wodorowe	Wiązanie wodorowe o średniej mocy	Słabe wiązanie wodorowe
rodzaj oddziaływań	silnie kowalencyjne	głównie elektrostatyczne	elektrostatyczne /dyspersyjne
długość wiązania	$H \cdots Y \sim X-H$	$H \cdots Y > X-H$	$H \cdots Y \gg X-H$
wydłużenie wiązania $X-H$ [Å]	0.05–0.2	0.01–0.05	$\leq 0.01$
długość wiązania $X \cdots Y$ [Å]	2.2–2.5	2.5–3.2	3.2–4.0
długość wiązania $H \cdots Y$ [Å]	1.2–1.5	1.5–2.2	2.2–3.0
kąt $\theta$ , $X-H \cdots Y$ [°]	170–180	$>130$	$>90$
względne przesunięcie częstości pasma w IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$>25\%$	5–25%	$<5\%$
przesunięcie chemiczne w $^1\text{H}$ NMR [ppm]	14–22	$<14$	-
przykłady	$[F \cdots H \cdots F]^-$ $[N \cdots H \cdots N]^+$ $P-OH \cdots O=P$	$O-H \cdots O=C$ $N-H \cdots O=C$ $O-H \cdots O-H$	$C-H \cdots O$ $O-H \cdots \pi$ $Os-H \cdots O$

#### 1.2.4. Klasyfikacja wiązań wodorowych ze względu na konwencjonalność grup protonodonorowych i protonoakceptorowych [8,12,17,23, 32,34-51]

Kolejnym kryterium podziału wiązań wodorowych jest konwencjonalność (typowość) grup protonodonorowych i protonoakceptorowych, która pozwala wyróżnić:

- *konwencjonalne wiązania wodorowe* – obejmujące klasyczne wiązania wodorowe, czyli takie, w których atom wodoru związany chemicznie z atomem pierwiastka silnie elektroujemnego X (tj. O, S, N czy też halogenu) przyciąga siłami elektrostatycznymi elektrony należące do silnie elektroujemnego atomu Y. Typową własnością klasycznych wiązań wodorowych jest tzw. „*red shift*”, czyli przesunięcie częstości drgania walencyjnego X–H w kierunku niższych wartości, wynikające z wydłużenia i osłabienia tego wiązania. Należy zauważyć, że wiązania tego rodzaju są zazwyczaj wiązaniami o dużej mocy. Przykłady wiązań konwencjonalnych przedstawiono w Tabeli 1.2.

**Tabela 1.2.**

Przykłady konwencjonalnych wiązań wodorowych [8,12]

Bardzo silne wiązania wodorowe	Silne wiązania wodorowe	Słabe wiązania wodorowe
$[F-H\cdots F]^-$ $X^+-H\cdots A$	$N-H\cdots O=C$ $O-H\cdots O-H$ $Hal-H\cdots O$ Woda $\cdots$ Woda $O-H\cdots O=C$ $O-H\cdots Hal^-$	$^-\ddot{O}-H\cdots O$ $O-H\cdots S$ $S-H\cdots S$ $O-H\cdots F-C$ $O-H\cdots Cl-C$

- *niekonwencjonalne wiązania wodorowe* – termin ten odnosi się do wiązań wodorowych, które pozornie przypominają klasyczne wiązania wodorowe. Można je przedstawić formalnie jako  $X-H\cdots Y$ , jednakże wykazują zachowanie przeciwne w stosunku do typowych wiązań wodorowych. Wiązania tego typu nie spełniają kryteriów spektroskopowych i energetycznych, gdyż cechą charakterystyczną dla tego typu wiązań wodorowych jest tzw. „*blue shift*”, czyli przesunięcie częstości drgania walencyjnego X–H w kierunku wyższych wartości, skorelowane ze skróceniem tego wiązania oraz obniżeniem intensywności pasma dla drgania walencyjnego X–H. Najczęściej wiązaniami niekonwencjonalnymi są słabe wiązania wodorowe.



Przykłady niekonwencjonalnych wiązań wodorowych zostały zaprezentowane w Tabeli 1.3.

**Tabela 1.3.**

Przykłady niekonwencjonalnych wiązań wodorowych [8,12]

Bardzo silne wiązania wodorowe	Silne wiązania wodorowe	Słabe wiązania wodorowe
	$N^+-H \cdots \pi$ $O-H \cdots \pi$ $N-H \cdots N-B$ $X-H \cdots C$	$C-H \cdots O$ $C-H \cdots N$ $O/N-H \cdots \pi$ $C-H \cdots \pi$ $O-H \cdots M$ $M-H \cdots O$ $P-H \cdots O$ $O/N-H \cdots P$ $O/N-H \cdots Se$ $C-H \cdots F-C$ $Si-H \cdots O$

Badanie właściwości niekonwencjonalnych wiązań wodorowych cieszy się obecnie szczególnym zainteresowaniem. Jest to związane z powszechnym występowaniem tego typu wiązań (np.  $C-H \cdots O$ ,  $C-H \cdots N$ ) w kryształach związków organicznych oraz w związkach ważnych biologicznie. Niekonwencjonalne wiązania wodorowe są odpowiedzialne za tworzenie struktur „nadcząsteczkowych”, których badaniem zajmuje się chemia supramolekularna, czyli chemia oddziaływań niekowalencyjnych. Tego typu wiązania wodorowe umożliwiają powstawanie zarówno naturalnych struktur supramolekularnych, takich jak helisa DNA, błony komórkowe czy kompleksy enzymów z koenzymami, ale również tworzenie struktur nieistniejących w przyrodzie, takich jak nanorurki, ciekłe kryształy, dendrymery, etery koronowe i wiele innych. Powstające za pomocą niekonwencjonalnych wiązań wodorowych supramolekuły mają szerokie zastosowanie w takich dziedzinach jak: chemia analityczna (czujniki chemiczne, enzymatyczne, chromatografia), chemii organicznej (kataliza), w medycynie (diagnostyka i terapia), a także w procesach przemysłowych, izolacji (ekstrakcja), transporcie, oczyszczaniu wody i ścieków (np. odsalanie wody morskiej). Niekonwencjonalne wiązania wodorowe są także odpowiedzialne za trwałość związków gazów szlachetnych, których atomy ze względu na posiadanie pełnego oktetu elektronowego powinny być bierne chemicznie. Z racji tak dużego znaczenia tego rodzaju wiązań wodorowych trwają badania nad mechanizmem ich generacji

oraz ich właściwościami. Szczególnie duży wkład w rozwój tej tematyki ma *Thomas Steiner* (reprezentujący Uniwersytet w Berlinie) [8,12,32,43-49] a także *Gautam Desiraju* (z Uniwersytetu w Hyderabad), współautorzy wielu opracowań monograficznych oraz prac badawczych dotyczących tematyki słabych wiązań wodorowych [8,12,14-23,37-42].

### 1.3. BIOLOGICZNE ASPEKTY WIĄZANIA WODOROWEGO [52-55]

Istota procesów biologicznych – zasada jedności układów żywych – odnosi się w najbardziej podstawowym sensie do oddziaływań molekularnych, czyli do reakcji chemicznych zachodzących między cząsteczkami. Łatwo odwracalne, niekowalencyjne oddziaływania molekularne stanowią istotę funkcjonowania układów żywych. Wiązania wodorowe są znacznie słabsze energetycznie od wiązań kowalencyjnych. Są one jednakże bardzo istotne dla układów biologicznych, ponieważ są one na tyle słabe, że ulegają odwracalnemu zerwaniu w procesach biologicznych, jednak gdy tworzy się ich wystarczająco duża liczba, są wystarczająco silne, aby ustabilizować specyficzną strukturę naturalnych supramolekuł. Ważną cechą wiązań wodorowych jest ich ściśle kierunkowy charakter - od nich zależy kształt makrocząsteczek oraz specyficzność ich interakcji. W związku z powyższym wiązania wodorowe pełnią kluczową rolę w wiernej replikacji DNA, zwijaniu białek w struktury przestrzenne, w rozpoznawaniu specyficznych substratów przez enzymy i wykrywaniu cząsteczek sygnałowych.

Kwasy nukleinowe, DNA (kwas dezoksyrybonukleinowy) i RNA (kwas rybonukleinowy), są podstawowymi składnikami systemu, który przechowuje informację genetyczną i powoduje jej ekspresję. Cząsteczka DNA składa się z dwóch helikalnych łańcuchów polinukleotydowych oplatających wspólną oś, ułożonych tak, że zasady purynowe i pirymidynowe znajdują się wewnątrz, a fosforany i reszty deoksyrybozy – na zewnątrz helisy. Najważniejszą cechą tej struktury jest specyficzność parowania zasad poprzez wiązania wodorowe: guanina tworzy parę z cytozyną (G–C), a adenina z tyminą (A–T). Sekwencja zasad w nici DNA stanowi informację genetyczną – instrukcję do budowy białek kierujących syntezą innych cząsteczek gospodarza, tworzących komórki i w końcu całe organizmy. Drugi kwas nukleinowy, RNA, jest strukturalnie podobny do DNA, przy czym zamiast deoksyrybozy posiada rybozę, a zamiast tyminy występuje uracyl. Występuje on na ogół w postaci pojedynczej nici, aczkolwiek niektóre segmenty cząsteczki RNA mogą być dwuniciowe, w których guanina tworzy parę z cytozyną, a adenina paruje się z uracylem.

RNA pełni rolę unikatową, gdyż jest on pośrednikiem pomiędzy magazynem informacji genetycznej, DNA, i funkcjonalnym produktem tej informacji, białkiem.

Główną funkcją sekwencji nukleotydów w DNA, cząsteczce dziedziczności, jest kodowanie sekwencji białek uczestniczących w zasadzie we wszystkich procesach biologicznych. Podobnie jak DNA i RNA białka są liniowymi polimerami, jednakże bardziej skomplikowanymi, gdyż zbudowane są z zestawu dwudziestu składników budulcowych aminokwasów. Grupy N–H i C=O aminokwasów formują wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N–H $\cdots$ O=C (wiązania peptydowe), które determinują konformacje głównego łańcucha peptydowego odpowiedzialnego za tworzenie struktur przestrzennych białek. O właściwościach funkcjonalnych białek w organizmie decyduje proces ich fałdowania (z ang. *folding*), dzięki któremu następuje przejście z jednowymiarowego świata informacji sekwencyjnej w trójwymiarowy świat funkcji biologicznych.

## 1.4. EFEKTY IZOTOPOWE H/D W BIOLOGII I CHEMII

### 1.4.1. Efekty fizykochemiczne zastąpienia protonu deuteronom [4,5,8,13,30,36,57-65]

Woda jest najpospolitszym tlenkiem wodoru, stanowiącym rozpuszczalnik wielu rodzajów polarnych cząsteczek dostarczających energię, będących elementami budulcowymi organizmów oraz cząsteczkami służącymi jako katalizatory i nośniki informacji. Woda ciężka (D<sub>2</sub>O) wygląda tak samo jak woda zwykła i podobnie smakuje, wobec czego od wielu lat trwają badania dotyczące wpływu omawianej wody na metabolizm organizmów żywych, w związku z możliwością jej zastosowania jako rozpuszczalnika reakcji cząsteczkowych.

Wymiana izotopowa H/D w cząsteczkach wody zwykłej (H<sub>2</sub>O) powoduje nieznaczne zmiany we właściwościach fizycznych i termodynamicznych wody zwykłej i wody ciężkiej (D<sub>2</sub>O) (**Tabela 1.4**).

**Tabela 1.4.**

Porównanie właściwości fizykochemicznych wody i tlenku deuteru [30,58-59,65]

	D <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
temperatura topnienia, °C	3.82	0
temperatura wrzenia, °C	101.42	100
gęstość (w temp. 20°C), g/cm <sup>3</sup>	1.1056	0.9982
temp. maksymalnej gęstości, °C	11.22	4.08
lepkość (w temp. 25°C), cP	1.113	0.895
napięcie powierzchniowe (w temp. 25°C), dyn·cm	71.93	71.97
moment dipolowy w benzenie (w temp. 25°C)	1.78	1.76
stała dielektryczna (w temp. 25°C)	77.937	78.304
współczynnik załamania światła, $n_D^{20}$	1.3283	1.3326
objętość molowa (w temp. 20°C), cm <sup>3</sup> /mol	18.092	18.016
pojemność cieplna (w temp. 25°C), kcal/mol	20.16	17.99
ciepło topnienia (w temp. 25°C), kcal/mol	1.515	1.436
ciepło parowania (w temp. 25°C), kcal/mol	10.864	10.515

W oparciu o informacje zamieszczone w **Tabeli 1.4** można zauważyć, że różnice w wielkościach stałych fizycznych tlenku wodoru i tlenku deuteru są niewielkie i tłumaczy się je najczęściej większą masą jądra deuteru. Interesujące są także efekty izotopowe związane z geometrią mostka wodorowego. Zamiana wodoru na deuter w mostku wodorowym powoduje wydłużenie wiązania wodorowego, tzw. efekt *Ubbelohde'a* [4,8,13,36,57]. Maksymalne wydłużenie mostka wodorowego po zdeuterowaniu, wynoszące około 0.03 Å, występuje dla wiązań O–H...O o długości w przedziale 2.43-2.65 Å (jeśli wymianie izotopowej nie towarzyszy zmiana symetrii sieci). Utworzone po rozcieńczeniu izotopowym wiązanie deuterowe jest nieco słabsze niż wiązanie wodorowe. Należy wspomnieć, że istnieje kilka związków, w przypadku których różnica długości wiązań wodorowych względem deuterowych jest większa niż 0.03 Å (np. HCrO<sub>2</sub> czy HCoO<sub>2</sub>, ok. 0.06-0.10 Å) [5,62-64]. Anomalne efekty izotopowe obserwowane są także w kryształach ferroelektrycznych z wiązaniem wodorowym, gdzie zdeuterowanie powoduje podwyższenie temperatury przejścia fazowego (faza ferroelektryczna – faza paraelektryczna) nawet o 100K [36,62-64].

### 1.4.2. Wpływ wody ciężkiej na metabolizm organizmów [36,60-61,65-94]

W oparciu o przedstawione w powyższym rozdziale informacje można spostrzec, że z fizykochemicznego punktu widzenia woda zwykła,  $H_2O$ , niewiele różni się od wody ciężkiej,  $D_2O$ . Te niewielkie różnice okazują się jednak istotne dla żywych organizmów co pokazują, trwające od kilku dziesięcioleci, liczne badania destrukcyjnego wpływu wody ciężkiej na metabolizm organizmów żywych [65-89].

Najbardziej odporne na toksyczne działanie wody ciężkiej są organizmy o najprostszej budowie takie jak bakterie, pierwotniaki czy glony. Te mikroorganizmy są w stanie przystosować się w większym lub mniejszym stopniu do życia w środowisku ciężkiej wody, kosztem niewielkiego obniżenia szybkości procesów życiowych. Badania dotyczące zdolności przystosowawczych bakterii *Escherichia coli* pokazały, że mikroorganizmy te po pewnym czasie adaptacji mogą żyć nawet w czystej wodzie ciężkiej (99.6-99.8%  $D_2O$ ). Zaobserwowano, że bakterie hodowane w  $D_2O$  nie różnią się wielkością czy kształtem od bakterii hodowanych w zwykłej wodzie, a co więcej są one znacznie mniej wrażliwe na działanie różnych czynników destrukcyjnych (np. promieniowanie UV, wysoka lub niska temperatura) w porównaniu z bakteriami żyjącymi w  $H_2O$ . Zmiana środowiska życia tych mikroorganizmów ( $D_2O \rightarrow H_2O$ ) wymusza wymianę izotopową deuteru na wodór, przy czym proces ten wymaga znów pewnego czasu adaptacji [65-73]. Organizmy o nieco wyższym poziomie organizacji komórkowej, takie jak algi czy pierwotniaki, również potrafią przystosować się życia w środowisku ciężkiej wody (algi w czystym, a pierwotniaki w 70%  $D_2O$ ). W większości przypadków, okres przystosowania do życia w tym środowisku wymaga pewnego „*treningu*”, polegającego na stopniowym zwiększaniu stężenia wody ciężkiej w środowisku ich życia [65-67,74].

Badania dotyczące toksycznego wpływu wody ciężkiej objęły także organizmy wyższego rzędu (np. myszy, szczury, pingwiny, psy czy małpy) [67,75-83]. W zależności od gatunku odnotowano różny stopień tolerancji na deuter. Niskie stężenie wody ciężkiej w organizmie (<5%) nie powodowało większych zmian w szybkości przebiegu reakcji biochemicznych. Wraz ze wzrostem stężenia  $D_2O$  (od 5-30% wagi ciała) obserwowano coraz to poważniejsze anomalie metaboliczne. Najczęściej występującymi efektami ubocznymi wymiany izotopowej H/D w organizmach zwierzęcych było obniżenie temperatury ciała i zahamowanie ich wzrostu (w początkowym stadium), następnie zaburzenia dotyczące układu nerwowego (agresja, drgawki, paraliże), układu krwionośnego (m.in. zmiany w ilości powstających ciałek krwi) oraz układu rozrodczego (bezpłodność), a także upośledzenie

czynności wątroby, czyli w rezultacie przyspieszenie procesów starzenia. U przeważającej liczby gatunków, przy stężeniu wody ciężkiej powyżej 30% masy ciała, następowała śmierć układu biologicznego.

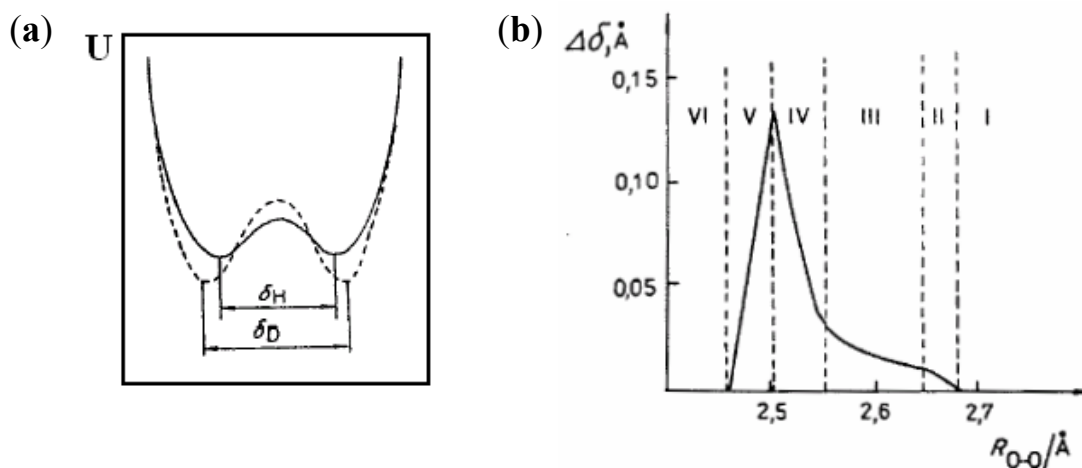
W ostatnim dziesięcioleciu szeroko prowadzone są badania dotyczące przyczyn i mechanizmów rządzących procesami starzenia organizmów ludzkich (m.in. poszukiwanie skutecznych lekarstw na nowotwory) [65,84-89,93]. Powszechnie wiadomo, że na poziomie komórkowym woda ciężka wpływa przede wszystkim na procesy mitozy, a częściowa obecność deuteru zmienia własności molekularne kwasu dezoksyrybonukleinowego, wpływa na zjawisko rozdzielania nici DNA oraz na przebieg swoistej ponownej replikacji. Stąd przypuszcza się, że D<sub>2</sub>O poprzez tak istotny wpływ na strukturę DNA, może odgrywać również kluczową rolę w procesach starzenia. Prace badawcze prowadzone na pacjentach chorych na nowotwory [84] pokazały, że woda ciężka, dozowana w niewielkich stężeniach, współdziałając z odpowiednim czynnikiem leczniczym może wykazywać również działanie terapeutyczne. Niska toksyczność, stosowanej w małych stężeniach, wody ciężkiej na organizm ludzki ma odzwierciedlenie w jej powszechnym użyciu do pomiarów zawartości wody w ciele ludzkim. Trwają także badania nad własnościami terapeutycznymi izotopowo wzbogaconych lekarstw i żywności.

Na podstawie powyżej przytoczonych faktów można zauważyć, że stopień przystosowania organizmów do życia w czystej ciężkiej wodzie jest związany ze stopniem złożoności ich DNA. Organizmy o względnie małym genomie, rzędu 3-4 milionów par nukleotydów (jak bakterie i algi), potrafią pomyślnie przystosować się do życia w czystej wodzie ciężkiej, natomiast organizmy o genomie większym są w stanie żyć i podtrzymywać funkcje życiowe, gdy stężenie ciężkiej wody w organizmie nie przekracza 30% ich wagi ciała.

Efekty fizyczne, chemiczne i biologiczne wymiany wodoru na deuter w wiązaniach wodorowych istniejących w strukturach chemicznych, współtworzących układy biologiczne, najczęściej tłumaczy się w oparciu o termodynamiczny formalizm standardowych, kinetycznych efektów izotopowych H/D [60-61,90,94]. W ramach tego modelu zakłada się, że źródłem różnic w kinetyce układów biologicznych z protonami w mostkach wodorowych, w porównaniu z kinetyką odpowiadających im układów związanych deuterowo, jest stosunek mas atomowych wymienianych izotopów wodoru. To podejście teoretyczne wydaje się jednak być niewystarczające do wytłumaczenia efektów izotopowych H/D, gdyż różnice w kinetyce układów związanych wodorowo i deuterowo przewidywane tym modelem są znikomo małe w porównaniu z wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie, stąd konieczne

jest uwzględnienie dodatkowych zjawisk tłumaczących destrukcyjny wpływ wody ciężkiej na organizmy żywe.

Źródło anomalnych efektów izotopowych H/D w układach zawierających wiązania wodorowe upatruje się także w anharmoniczności drgań  $\nu_{X-H}$ . Anharmoniczność powoduje przesunięcie deuteru, w zerowym stanie oscylacyjnym, do donora X (osłabienie wiązania deuterowego). Efekt taki nasila się szczególnie wtedy, gdy na krzywej potencjalnej pojawia się drugie minimum. Nie bez znaczenia wydaje się być też efekt *tunelowy*, w którym masa tunelowanej cząstki odgrywa zasadniczą rolę. Jak wynika z modeli teoretycznych, zjawisko *tunelowania protonu* jest maksymalne dla krótkich wiązań wodorowych z podwójnym minimum (tunelowanie protonu jest bardzo intensywne, natomiast deuteru słabe). W przypadku, gdy bariera energetyczna znika lub kiedy poziom zerowy, zarówno dla protonu jak i deuteronu, leży powyżej bariery, stosunek izotopowy rośnie szybko i potencjał zaczyna przypominać kształt prostokątny (mamy do czynienia z odwrotną anharmonicznością). Tak więc zamiana protonu na deuteron zmniejsza radykalnie prawdopodobieństwo tunelowania [36,60]. Przekonującą interpretację powyższych efektów podali Matsushita i Matsubara [92], którzy analizowali efekt izotopowy H/D w symetrycznych wiązaniach wodorowych różnych kryształów. Przewidzieli oni zależność rozsunęcia minimów potencjału po zdeuterowaniu od długości mostka wodorowego, co przedstawiono na Rys. 1.2.



**Rys. 1.2.** Efekt rozsunęcia minimów krzywej potencjalnej w mostkach typu O–H···O po zdeuterowaniu [wg 36]:

- a - jakościowy obraz kształtu potencjału,
- b - wartości przewidziane na podstawie obliczeń przy założeniu efektu tunelowania.



Wykres zaprezentowany na **Rys. 1.2b** został podzielony na 6 obszarów: I – nie ma tunelowania H i D, II – rozpoczyna się tunelowanie H, III - tunelowanie H oraz D, IV – intensywne tunelowanie H, V – intensywne tunelowanie D, natomiast kwadrat funkcji falowej H wykazuje jedno maksimum, VI – pojedyncze maksimum dla H i D.

Kluczem pozwalającym na zrozumienie różnic wpływu środowiska wody ciężkiej i wody zwykłej na procesy metabolizmu wydaje się być niedawno odkryty przez *Flakusa* [91] rodzaj *dynamicznych efektów kooperatywnych* w układach wiązań wodorowych. Według tego podejścia teoretycznego za anomalie metaboliczne w układzie biologicznym odpowiedzialny jest mechanizm *samoorganizacji izotopowej* H/D, polegający na termodynamicznie uprzywilejowanym grupowaniu się jednakowych izotopów w większe zespoły. Tego rodzaju *dynamiczne oddziaływanie kooperatywne* wnosi pewien wkład do energii układów wiązań wodorowych, który może modyfikować niektóre własności układów molekularnych, szczególnie tych posiadających dużą liczbę wiązań wodorowych. Wobec powyższego, w środowisku o mieszanym składzie izotopowym H/D procesy biochemiczne ulegają spowolnieniu, gdyż ze względów termodynamicznych niekorzystne jest tworzenie się w najbliższym sąsiedztwie wiązań wodorowych różniących się składem izotopowym. Ponieważ wymiana izotopów pomiędzy mostkami wodorowymi ma charakter dynamiczny, toteż po upływie pewnego czasu następuje grupowanie się wiązań wodorowych o identycznych izotopach wodoru.

### 1.5. ENERGIA WIĄZANIA WODOROWEGO [4,8,95-103]

Teorie próbujące wytłumaczyć i opisać charakter oddziaływań w obrębie wiązania wodorowego przechodziły przez różne etapy ewolucji. Początkowo wiązanie wodorowe rozważano jako oddziaływanie o charakterze czysto elektrostatycznym (1928r.). Według *Paulinga* [4] właściwości wiążące atomu wodoru są zależne tylko od orbitalu 1s, stąd atom ten nie może tworzyć więcej niż jedno wiązanie kowalencyjne. Ten argument był potwierdzony empirycznie przez fakt, że najsilniejsze wiązania wodorowe są tworzone wtedy, gdy atomami X lub Y w mostku wodorowym są atomy fluorowca. Kolejne silne wiązania wodorowe powstają, kiedy w skład mostka wchodzi atom tlenowca, natomiast grupa N-H tworzy względnie słabe wiązania wodorowe. Ten elektrostatyczny model często dawał rozsądne informacje dotyczące geometrii wiązań wodorowych. Wraz z upływem czasu i rozwojem technik badawczych teoria ta została zweryfikowana zwłaszcza poprzez pomiary



spektroskopowe, które pokazały, że obok oddziaływań elektrostatycznych, ważną rolę w tworzeniu wiązania wodorowego odgrywają również oddziaływania wywołane przeniesieniem ładunku pomiędzy orbitalami (*charge-transfer*).

W latach pięćdziesiątych XX wieku wprowadzono, jak się okazało, najbardziej użyteczny sposób obliczenia energii oddziaływań cząsteczkowych bazujący na rozszerzeniu perturbacyjnym członów energetycznych. Na konferencji w Ljublanie w roku 1957 [95] postulowano, aby przedstawić energię w postaci składowych energii wiązania wodorowego. Po raz pierwszy podział energii wiązania wodorowego został zaproponowany przez *Coulsona* w 1957 [4,95] dla oddziaływań zachodzących pomiędzy cząsteczkami wody. Energię wiązania wodorowego przedstawiono w postaci pięciu składowych: energii oddziaływania elektrostatycznego, energii polaryzacyjnej, energii dyspersji, energii przeniesienia ładunku i energii odpychania. *Coulson* zauważył, że istnieje zależność pomiędzy udziałem poszczególnych komponent energii a mocą i długością wiązania wodorowego. Według *Coulsona* do energii wiązania w silnych wiązaniach wodorowych największy wkład ma energia oddziaływań elektrostatycznych. W przypadku wiązań wodorowych o małej mocy decydującą rolę pełni energia *charge-transfer*. *Coulson* oszacował, że oddziaływanie elektrostatyczne stanowi 65% całkowitej energii oddziaływań cząsteczkowych w wiązaniu wodorowym typu O–H...O, tak więc odgrywa ono główną rolę w stabilizacji wiązania wodorowego [8].

Kolejny model obliczeniowy, pozwalający na oszacowanie wkładu poszczególnych składowych do całkowitej energii oddziaływań molekularnych w ramach układu wiązań wodorowych, został przedstawiony w latach siedemdziesiątych przez *Morokumę* i wsp. [4,8,95-102]. W oparciu o teorię wiązań walencyjnych, przy użyciu metod obliczeniowych SCF *ab initio*, traktując wiązanie wodorowe jako „*supermolekulę*”, *Kitaura* i *Morokuma* przedstawili energię oddziaływania międzycząsteczkowego w postaci sumy składowych:

$$\Delta E = ES + PL + EX + CT + MIX \quad (1.1)$$

gdzie:

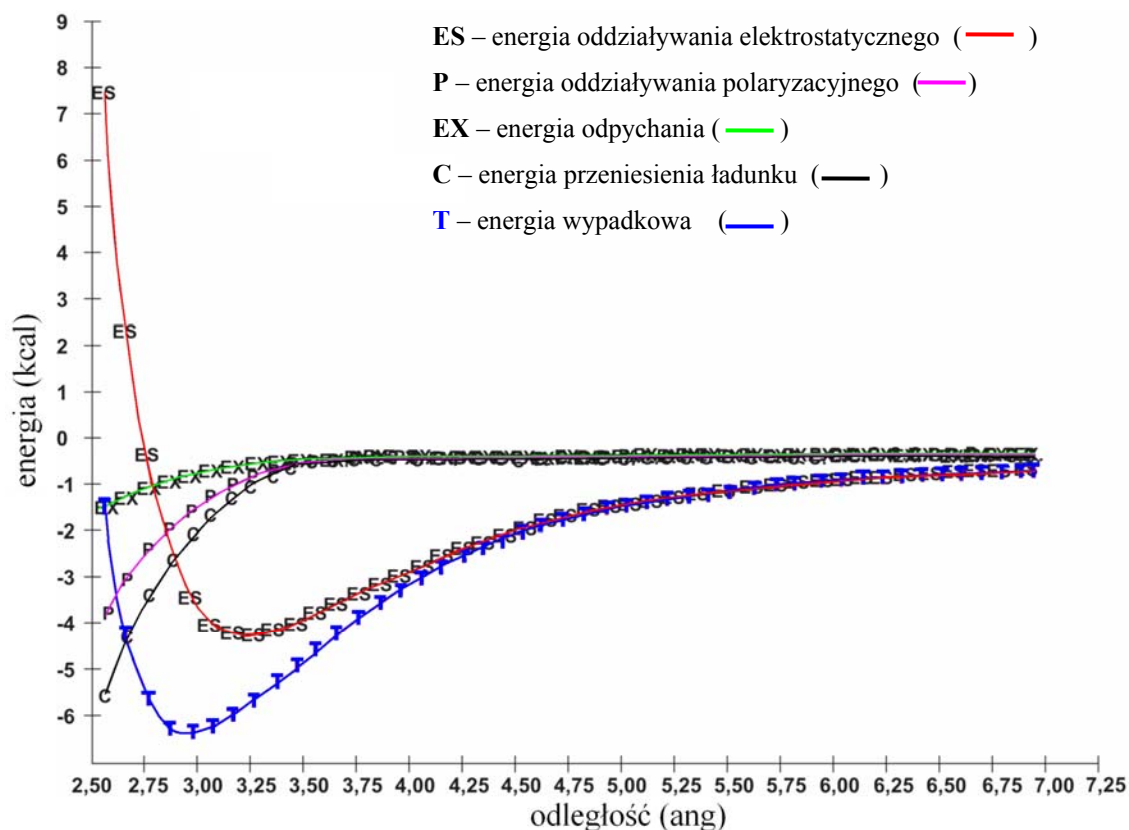
**ES** – oddziaływanie elektrostatyczne, tj. oddziaływanie pomiędzy niezaburzonym rozkładem ładunku elektronowego monomeru A i monomeru B. Ten człon można także rozszerzyć na wszelkie oddziaływania wyższego rzędu np. *dipol-dipolowe* czy też *dipolowo-kwadrupolowe*, może mieć on charakter przyciągający lub odpychający.

**PL** – oddziaływanie polaryzacyjne, o charakterze przyciągającym. Człon ten wyraża efekt polaryzacji ładunku elektronowego monomeru A przez monomer B (i odwrotnie) oraz oddziaływania wyższego rzędu.

**EX** – energia wymiany; odnosi się do oddziaływań o charakterze odpychającym, spowodowanych nakładaniem się chmur elektronowych monomeru A i B.

**CT** – energia przeniesienia ładunku (*charge-transfer*) wyraża oddziaływanie wywołane przez wymianę ładunku pomiędzy zajęętym orbitalem molekularnym monomeru A i wolnym orbitalem molekularnym monomeru B (a także odwrotnie) oraz oddziaływaniami wyższego rzędu.

**MIX** – człon sprzęgający, wyrażający różnicę pomiędzy całkowitą energią oddziaływań wiązań wodorowych  $\Delta E$  a sumą czterech wyżej wymienione wkładów, uwzględniający oddziaływania wyższego rzędu pomiędzy składowymi energiami.



**Rys. 1.3.** Udział poszczególnych składowych energii w całkowitej energii dla liniowego dimeru cząsteczek wody zaproponowany przez Morokumę [wg 8]

Na **Rys. 1.3** widać, że głównymi komponentami energii wiązania wodorowego są energia oddziaływania elektrostatycznego, energia odpychania oraz energia przeniesienia ładunku. To stwierdzenie jest zgodne z wspomnianym wcześniej empirycznym oszacowaniem *Coulsona*.

Model *Morokumy* został przetestowany na dużej liczbie układów posiadających wiązania wodorowe, jak np. *trans*-akroleina-woda, formaldehyd-woda, amoniak-fluorowodor czy też dla cząsteczek wody [96-103]. Obliczenia przeprowadzone zostały zarówno dla stanu podstawowego jak i stanu wzbudzonego oraz stanów *charge-transfer* wyżej wymienionych układów. Należy wspomnieć, że ten model obliczeniowy miał zastosowanie do układów wiązań wodorowych posiadających nie więcej niż kilka elektronów, w związku z czym wraz z upływem lat był poddawany kolejnym modyfikacjom.

## 1.6. STATYCZNE ODDZIAŁYWANIA KOOPERATYWNE W UKŁADACH WIĄZAŃ WODOROWYCH [8-10,13,32,104-110]

Koncepcja odmiennej energii całkowitej kilku, oddziałujących ze sobą, pojedynczych lub wielokrotnych wiązań kowalencyjnych w porównaniu z sumą energii pojedynczych wiązań kowalencyjnych jest powszechnie znana w chemii. W teorii *wiązań walencyjnych* tę dodatkową energię definiuje się jako *energię rezonansową*, natomiast w teorii *orbitali molekularnych* ta „nadmiarowa” energia określana jest jako *energia delokalizacji* [8]. Okazuje się, że zasada ta ma również zastosowanie w teorii wiązań wodorowych, gdyż wiązanie wodorowe także posiada tę, jakże ważną, własność kooperatywności.

O nieaddytywności własności wiązań wodorowych mówimy wtedy, gdy wartość danej wielkości fizykochemicznej (np. energii całkowitej) określonej dla kilku wiązań wodorowych - oddziałujących ze sobą i tworzących asocjaty, jest różna od sumy wartości tych wielkości fizykochemicznych (tj. sumy energii) izolowanych wiązań wodorowych. Oznaczając pojedyncze molekuly kolejnymi literami alfabetu A, B, C, itd., całkowitą energię układu wiązań wodorowych można przedstawić następującym równaniem [9,104]:

$$E(n) = \sum_{p=1}^n E_p + \sum_{p<q}^n E_{pq} + \sum_{p<q<r}^n E_{pqr} + \dots \quad (p, q, r = A, B, C, \dots) \quad (1.2)$$

gdzie:  $n$  – liczba wiązań wodorowych w układzie,

$E_p$  – energia pojedynczych izolowanych molekuł,

$E_{pq}$  – energia oddziaływań kooperatywnych dwóch sąsiadujących molekuł,

$E_{pqr}$  – energia oddziaływań kooperatywnych trzech molekuł, itd.

Różnica pomiędzy wartością energii całkowitej asocjatów wiązań wodorowych i wartością sumy energii monomerycznych wiązań wodorowych jest związana przede wszystkim z polaryzowalnością. Ma ona swoje odzwierciedlenie w długości i sile wiązań wodorowych wchodzących w skład klasteru. Obliczenia teoretyczne przeprowadzone dla

wielu związków chemicznych [104,105] tworzących różnego rodzaju asocjaty pokazały, że z występowaniem nieaddytywnych oddziaływań kooperatywnych wiąże się zwiększenie mocy oraz skrócenie monomerycznych wiązań wodorowych, będących składnikami większej struktury molekularnej. Ze względu na wzajemną polaryzację grup funkcyjnych tworzących wiązania wodorowe rozróżnia się dwa rodzaje kooperatywności [32,105]:

- *kooperatywność wiązań  $\sigma$*  – przepływ ładunku następuje wzdłuż wiązań  $\sigma$  grup funkcyjnych X–H (np. O–H, N–H, S–H) powodując zwiększenie polarności tych grup. Ten typ nieaddytywności wiązań wodorowych występuje w układach zawierających grupy funkcyjne, które mają jednocześnie własności protonodonorowe i protonoakceptorowe (np. O–H) i jest obserwowany m.in. w strukturze krystalicznej lodu, hydratách, węglowodanach i cyklodekstrynach. Obliczenia teoretyczne przeprowadzone dla wiązań wodorowych o średniej mocy wykazały wzrost energii w przeliczeniu na jedno wiązanie wodorowe (rzędu 20%).
- *kooperatywność wiązań  $\pi$*  - dotyczy sąsiadujących, oddziałujących wzajemnie grup funkcyjnych, posiadających wiązania o charakterze  $\pi$ -elektronowym, połączonych wiązaniami wodorowymi (przepływ ładunku zachodzi poprzez wiązania  $\pi$ ). Kooperatywność wiązań  $\pi$  ma istotne znaczenie w strukturach biologicznych, zwłaszcza w białkach i kwasach nukleinowych, gdyż zwiększa własności protonodonorowe i protonoakceptorowe grup C=O i N–H, przyczyniając się do stabilizacji helisy DNA.

Należy nadmienić, że oddziaływania kooperatywne dotyczą nie tylko sąsiadujących, bezpośrednio ze sobą połączonych wiązań wodorowych, ale występują także pomiędzy wiązaniami wodorowymi oddalonymi od siebie. Kooperatywność wiązań wodorowych, ze względu na ogromne znaczenie zwłaszcza w układach biologicznych, jest wciąż studiowana zarówno metodami eksperymentalnymi, takimi jak spektroskopia w podczerwieni oraz spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego, jak i metodami teoretycznymi [107,108]. Na uwagę zasługują zwłaszcza nowo odkryte i nadal badane (metodą spektroskopii w podczerwieni) oddziaływania kooperatywne występujące w kryształach m.in. kwasów karboksylowych będące rezultatem wymiany izotopowej H/D [109,110]. W tym wypadku kooperatywność polega na nielosowym rozkładzie atomów wodoru i deuteru w sieci krystalicznej cząsteczek kwasów karboksylowych, o czym świadczy zaniedbywalnie małe stężenie wiązań HD a wysokie stężenie dimerów typu HH i DD.

## 1.7. WIĄZANIE WODOROWE W KRYSTALACH MOLEKULARNYCH [51,105,111-116]

Kryształy są wysoce uporządkowanymi trójwymiarowymi ciałami stałymi. Atomy w kryształach zajmują ściśle określone pozycje w sieci przestrzennej i mogą jedynie drgać w obrębie zajmowanych przez siebie miejsc. Oddziaływania między cząsteczkami tworzącymi kryształ bywają bardzo różne. Mogą to być: siły *van der Waalsa* (w kryształach cząsteczkowych), wiązania typowo kowalencyjne (np. w diamencie), wiązania wodorowe (np. w lodzie), czy też silne oddziaływania elektrostatyczne (w kryształach jonowych).

Rozmieszczenie cząsteczek w sieci krystalicznej związków chemicznych jest jednym z kluczowych zadań krystalografii. Według *Kitajgorodskiego* w strukturach krystalicznych obowiązuje zasada najgęstszego upakowania [51,105,111]. Zasada ta bazuje na modelu oddziaływania atom-atom, traktującego oddziaływania cząsteczek jako sumę uniwersalnych potencjałów oddziaływania atom-atom, a siły działające między atomami jako siły centralne. W myśl tej zasady strukturę kryształu organicznego można zrealizować za pomocą zasady najgęstszego upakowania cząsteczek („występ” we „wnęce”), jeśli każdemu atomowi przypiszemy kulę o promieniu odpowiadającym promieniowi oddziaływań międzycząsteczkowych.

Molekuły w kryształach dążą przede wszystkim do zajęcia pozycji równowagowych zapewniających osiągnięcie minimum energii potencjalnej, a także do uzyskania maksymalnej liczby kontaktów międzymolekularnych. Kontakty międzymolekularne skupiają się wokół odległości odpowiadających minimum energii dla różnych krzywych potencjalnych atom-atom. Wymóg maksymalnej liczby kontaktów z wąskim zasięgiem odległości oznacza więc, że wzajemne ułożenie cząsteczek w kryształach jest zawsze takie, że „występ” jednej cząsteczki trafia na „wnękę” sąsiedniej cząsteczki. A zatem objętość i kształt molekuli definiują jej własności koordynacyjne, natomiast najgęstsze upakowanie molekuł w sieci krystalicznej uzależnione jest od wzajemnego dopasowania się kształtów molekularnych.

Ważną konsekwencją rozważań o symetrii molekuł w kryształach jest fakt odrzucania pewnych elementów symetrii molekuli, takich jak dwu i wyżej rzędowych osi oraz płaszczyzn lustrzanych, które nie sprzyjają gęstemu ułożeniu cząsteczek. Głównym sukcesem omawianego modelu jest analiza rozmieszczenia cząsteczek w każdej z grup przestrzennych, wykonana pod kątem uzyskania najgęstszego upakowania. Okazuje się, że olbrzymia większość związków chemicznych przyjmuje tylko około 20 z 230 możliwych grup przestrzennych, z czego aż połowa z nich krystalizuje w grupie przestrzennej układu

jednoskośnego  $P2_1/c$ . Zauważono, że cząsteczki pozbawione elementów symetrii mogą wytworzyć najgęstsze ułożenie w następujących grupach przestrzennych:  $P\bar{1}$ ,  $P2_1$ ,  $P2_1/c$ ,  $Pca$ ,  $Pna$ ,  $P2_12_12_1$  [111].

Należy zauważyć, że o ile zasada *Kitajgorodskiego* jest słuszna dla kryształów, w których dominujące są oddziaływania *van der Waalsa*, to w kryształach w których obecne są silne kierunkowe oddziaływania (takie jak wiązania wodorowe) zasada ta nie ma zastosowania [51]. W stanie stałym upakowanie molekuł jest uzależnione od ich kształtu, a także zależy od rodzaju istniejących sił międzymolekularnych. W związku z tym w kryształach grupy funkcyjne związków chemicznych mogą tworzyć, dzięki wiązaniom wodorowym, charakterystyczne dla siebie połączenia. Oznacza to, że w strukturach krystalograficznych związków chemicznych obserwuje się większą różnorodność form asocjatów wiązań wodorowych w porównaniu z fazą gazową czy ciekłą, w których mamy do czynienia głównie z dimerami wiązań wodorowych.

Szczególnie istotne wyniki w dziedzinie badania wiązań wodorowych uzyskuje się poprzez pomiary widm podczerwonych układów molekularnych, występujących w postaci krystalicznej. Rozważając cząsteczkę umieszczoną w sieci krystalicznej należy wziąć pod uwagę fakt, że jej własności są inne niż tej samej cząsteczki występującej w stanie swobodnym, gdyż na molekułę wewnątrz kryształu wpływa otoczenie krystaliczne. Pole krystaliczne ma także wpływ na parametry geometryczne cząsteczki, a wielkość deformacji cząsteczki spowodowaną wpływem pola krystalicznego można określić badając różnice struktury cząsteczek występujących w gazach i kryształach. W roku 1946 *Halford* [113] wykazał, że cząsteczce umieszczonej w komórce elementarnej odpowiada symetria właściwa grupie punktowej węzła sieci zajmowanego przez cząsteczkę (tzw. *symetria lokalna*). W rezultacie symetria odpowiadająca cząsteczce w sieci krystalicznej jest z reguły niższa niż symetria cząsteczki w stanie swobodnym. Wynikiem wpływu sieci krystalicznej na cząsteczkę są zmiany w położeniu pasm i ich szerokości połówkowej w widmach w podczerwieni, a także modyfikacje reguł wyboru takie jak uaktywnienie zabronionych oraz rozszczepienie zdegenerowanych drgań (tzw. rozszczepienia statyczne).

Innego rodzaju rozszczepienia (tzw. rozszczepienie korelacyjne, np. rozszczepienie *Davydowa*) pojawiają się w związku z tym, że w komórce elementarnej występuje określona liczba translacyjnie nierównoważnych cząsteczek powiązanych ze sobą elementami symetrii. Oddziaływanie tych cząsteczek ze sobą w stanie wzbudzonym prowadzi do rozszczepienia

każdego poziomu energii na podpoziomy, których liczba jest równa liczbie translacyjnie nierównocennych cząsteczek.

Jedną, z ważniejszych w zastosowaniach, konsekwencji narzuconej przez stan krystaliczny jest możliwość zastosowania promieniowania spolaryzowanego do pomiaru widm w podczerwieni kryształów molekularnych [114,116]. W kryształach, w przeciwieństwie do faz nieuporządkowanych takich jak gazy czy ciecze, wektory momentów przejść mają ściśle określoną orientację. Polaryzacja promieniowania podczerwonego wzdłuż wyróżnionego kierunku w sieci krystalicznej pozwala na wzbudzenie określonych przejść do wzbudzonych stanów drgań protonowych, których spektralnym rezultatem są widma w podczerwieni różniące się od siebie intensywnością pasm. Analiza związku pomiędzy momentami przejść wyznaczonymi przez strukturę molekularną substancji, a otrzymanymi widmami dostarcza wielu cennych informacji dotyczących dynamiki ruchów atomów w mostkach wodorowych [114,116].

## **1.8. WIĄZANIE WODOROWE W KWASACH KARBOKSYLOWYCH – OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA [2,4,5,8,10,12,13,17,23,32,40-42,117-129]**

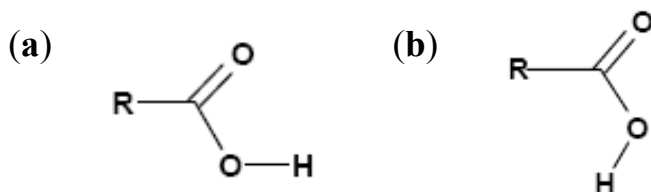
W związku z tym, że przeważająca część niniejszej pracy doktorskiej dotyczy efektów spektralnych obserwowanych w widmach w podczerwieni kwasów karboksylowych, przedstawiona zostanie krótka charakterystyka ułożenia przestrzennego wiązań wodorowych, łączących cząsteczki kwasów karboksylowych w kryształach.

Kwasy karboksylowe są grupą związków organicznych cieszącą się szczególnie dużym zainteresowaniem badaczy wynikającym z obecności w cząsteczce dwóch grup funkcyjnych: grupy karbonylowej i hydroksylowej. Badania kwasów karboksylowych trwają niemalże od wieku. Struktura dimerów wiązań wodorowych w cząsteczkach kwasów karboksylowych została odkryta już w 1914 roku przez *Pfeiffera*, podczas badania kwasu octowego w fazie gazowej [117]. *Latimer*, w swojej pracy z 1920 roku, dotyczącej wiązania wodorowego stwierdził, że kwasy karboksylowe istnieją w postaci dimerów, w rezultacie tworzenia wiązania wodorowego pomiędzy atomami tlenu dwóch grup karboksylowych [2]. Wraz z upływem lat, którym towarzyszył postęp techniczny, badano coraz większą liczbę kwasów karboksylowych różnymi technikami pomiarowymi, najpierw w fazie gazowej i ciekłej, a następnie w postaci krystalicznej. Zauważono, że cząsteczki kwasów karboksylowych, zarówno w fazie gazowej jak i ciekłej, występują w postaci wodorowo



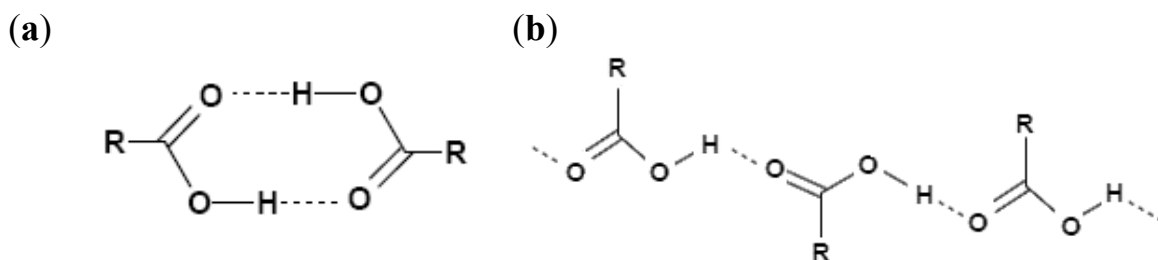
związanych dimerów, natomiast w fazie stałej mogą tworzyć łańcuchy lub dimery wiązań wodorowych [4,5,8,10,13,118].

Analiza rozmieszczeń cząsteczek w strukturach krystalograficznych kwasów karboksylowych została przeprowadzona w 1976 roku przez *Leiserowitza* [51,119]. Autor ten zauważył, że funkcyjna grupa karboksylowa,  $-\text{COOH}$ , może występować w jednej w dwóch możliwych konformacji: *syn* (**Rys. 1.4a**) lub *anti* (**Rys. 1.4b**), przy czym konformacja *syn* łańcuchów wiązań wodorowych występuje znacznie częściej niż *anti*, albowiem utworzenie konformacji *anti* jest mniej korzystne energetycznie niż *syn* (wymaga dostarczenia większej energii o 6 kcal/mol) [119,123].



**Rys. 1.4.** Konformacje grupy karboksylowej, *syn* (a) i *anti* (b) [wg 119]

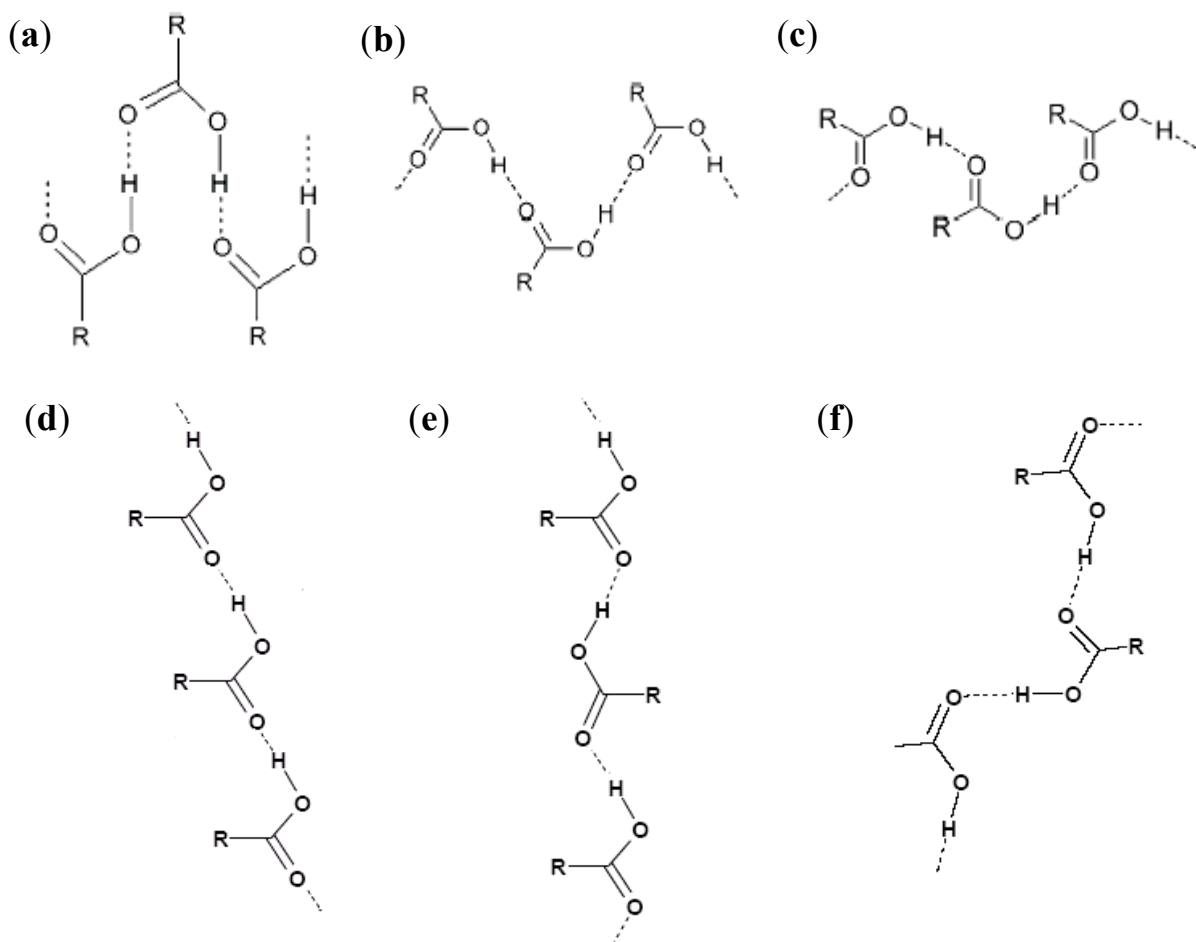
Według *Leiserowitza* [119] cząsteczki kwasów karboksylowych,  $\text{R}-\text{COOH}$ , mogą być połączone w dwojaki sposób: poprzez podwójne wiązanie wodorowe tworzące centrosymetryczny dimer, który jest najczęściej występującym motywem strukturalnym w kryształach kwasów karboksylowych, lub poprzez rzadko spotykane połączenie pojedynczymi wiązaniami wodorowymi w łańcuch cząsteczek, tzw. *catemer*. Pojęcie *catemer* zostało wprowadzone przez *Berneya* w 1973 roku [120] do określenia nieskończenie długich łańcuchów, blisko sprzężonych ze sobą jednostek molekularnych. Na **Rys. 1.5** zamieszczono model dimeru i łańcucha wiązań wodorowych kwasu karboksylowego.



**Rys. 1.5.** Model dimeru (a) i łańcucha (b) wiązań wodorowych kwasu karboksylowego [wg 119]

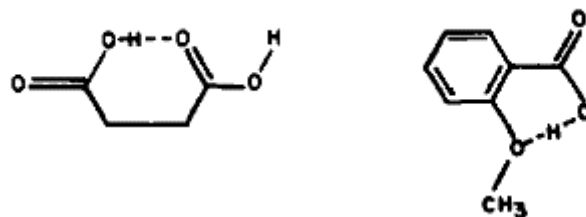


*Leiserowitz* szczegółowo omówił możliwe ułożenia przestrzenne wiązań wodorowych w łańcuchu wiązań wodorowych, łączących cząsteczki kwasów karboksylowych w kryształach, i wyróżnił aż sześć ich rodzajów [119,124]: trzy konformacje *syn* (**Rys. 1.6.a-c**), dwie konformacje *anti* (**Rys. 1.6.d,e**) oraz jedną konformację *syn-anti*, w której molekuły są rozmieszczone naprzemiennie w obydwu konformacjach (**Rys. 1.6f**).



**Rys. 1.6.** Konformacje przestrzenne łańcuchów wiązań wodorowych, *syn* (a–c), *anti* (d,e) i *syn-anti* (f) [wg 42,119].

Należy zauważyć, że ze względów sterycznych oraz energetycznych molekuły kwasów karboksylowych preferują ułożenie w konformacji *syn*, natomiast konformacja *anti* jest typowa dla cząsteczek drugorzędowych amidów. Jedynym wyjątkiem, kiedy w cząsteczkach kwasów karboksylowych występuje konformacja *anti*, jest wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, którego przykłady zamieszczono na **Rys. 1.7**.



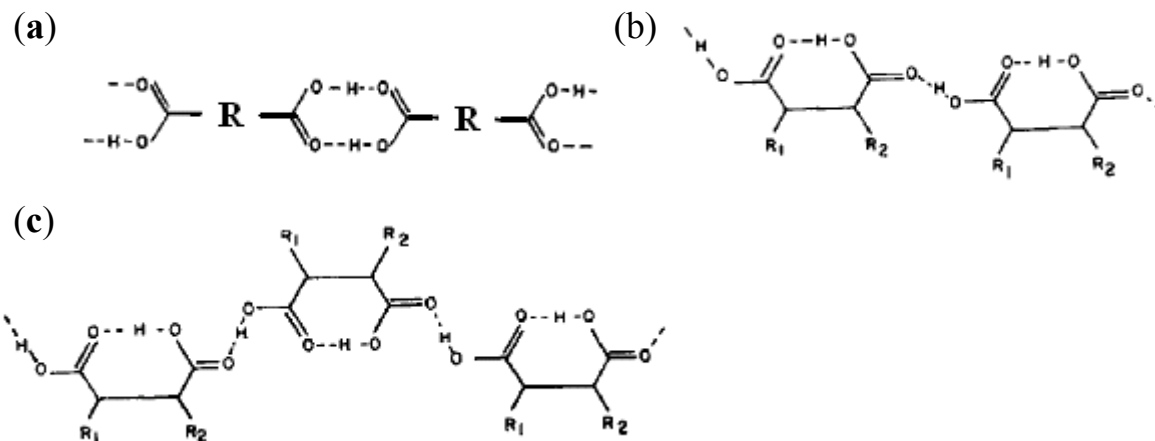
**Rys. 1.7.** Modele wewnątrzmolekularnego wiązania wodorowego w cząsteczkach kwasów karboksylowych [wg 119]

Wszystkie trzy rodzaje ułożenia łańcuchów wiązań wodorowych (**Rys. 1.6a-c**) jak i sam motyw *catemeru*, występują niezwykle rzadko w kryształach kwasów karboksylowych. Motywy strukturalne **1.6a** i **1.6b** występują tylko w enancjomerycznych strukturach krystalicznych, obejmujących chiralne molekuly takie jak np. enancjomer kwasu *D*-2-metylo-oktadekanowego (motyw **1.6a**), enancjomer kwasu (*R*)-(+)-2,2-difenylo-1-metylocyklopropanokarboksylowego (motyw **1.6b**). Trzeci motyw ułożenia łańcuchów wiązań wodorowych (**Rys. 1.6c**) jest bardziej rozpowszechniony i występuje w kryształach najprostszyszych kwasów karboksylowych, takich jak kwas mrówkowy, kwas octowy oraz w kryształach fazy *beta* kwasu 2-butyнового.

Powszechność tworzenia dimerów wiązań wodorowych,  $(R-COOH)_2$ , *Leiserowicz* tłumaczy brakiem zależności tworzenia tego motywu od rodzaju podstawnika, *R*, przyłączonego do grupy karboksylowej. Niezwykle rzadkie występowanie łańcuchów wiązań wodorowych w strukturach krystalicznych kwasów karboksylowych według *Leiserowicza* [119] wynika z faktu, że motyw ten jest wyjątkowo czuły na efekty steryczne podstawnika przyłączonego do grupy karboksylowej w przypadku *catemerów* **1.6b** i **1.6c** lub na odpychające oddziaływanie wolnych par elektronowych atomów tlenu w ugrupowaniu  $O\cdots O$  (motyw **1.6a**). Rozważając struktury krystalograficzne kwasów karboksylowych *Leiserowicz* wywnioskował, że kwasy karboksylowe, enancjomeryczne lub zawierające chiralne podstawniki, w znacznej większości wykazują tendencję do tworzenia łańcuchów wiązań wodorowych, kiedy geometria wiązania wodorowego  $O-H\cdots O$  jest wystarczająco elastyczna, czyli pozwala osi dwukrotnej  $2_1$ , wokół której molekuly są związane wodorowo, na zmianę długości (od 5-8 Å).

Kwasy dikarboksylowe,  $HOOC-R-COOH$ , tworzą najczęściej łańcuchy, w których grupy karboksylowe molekul kwasu połączone są wzajemnie poprzez cykliczne dimery wiązań wodorowych. Przykładowy łańcuch dimerów kryształów kwasu dikarboksylowego został zaprezentowany na **Rys. 1.8a**. Jeśli w cząsteczce kwasu dikarboksylowego w pozycji  $R_1$  i  $R_2$  występują podstawniki, wtedy tworzy się wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe.

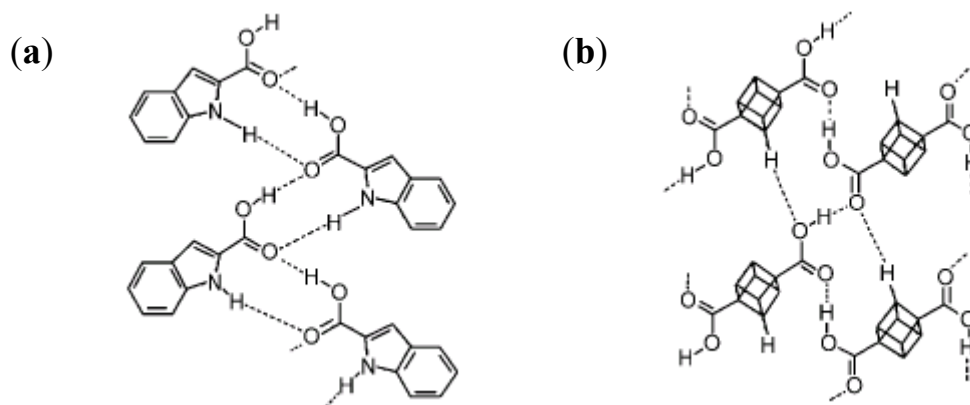
Wiązanie to może tworzyć się dzięki istnieniu translacyjnie powtarzalnych jednostek strukturalnych ( $R_1$  i  $R_2$  są wystarczająco małe i nie przeszkadzają sobie; **Rys. 1.8b**) lub też wzdłuż osi dwukrotnej  $2_1$  albo płaszczyzny poślizgu (tworzenie tego motywu nie zależy od rozmiarów podstawników; **Rys. 1.8c**).



**Rys. 1.8.** Modele asocjatyw wiązań wodorowych w cząsteczkach kwasów dikarboksylowych, międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe (a), wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe (b), (c) [wg 42]

Po 30 latach od przeglądu struktur krystalograficznych kwasów karboksylowych wykonanego przez *Leiserowitza*, kolejna gruntowna analiza rozmieszczeń molekuł w strukturach krystalograficznych tej klasy związków organicznych została przeprowadzona przez *Desiraju* [42]. Autor ten zajął się zwłaszcza zagadnieniem tak rzadkiego występowania łańcuchów wiązań wodorowych w strukturach krystalicznych kwasów karboksylowych. Przedstawił on, analogiczne jak *Leiserowitz*, rodzaje konformacji przestrzennej łańcuchów wiązań wodorowych łączących cząsteczki kwasów karboksylowych w kryształach i analizował wpływ rodzaju podstawnika na prawdopodobieństwo utworzenia *catemeru*.

Według *Desiraju* [42] rzadkość występowania łańcuchów wiązań wodorowych w cząsteczkach kwasów karboksylowych w stosunku do dimerów można wyjaśnić w oparciu o hipotezę dodatkowych oddziaływań. Obecność dodatkowego atomu wodoru w cząsteczce, który jest zdolny do tworzenia słabych wiązań wodorowych np.  $C-H\cdots O$ ,  $N-H\cdots O$ , czy nawet  $O-H\cdots O$ , jest głównym czynnikiem decydującym o tworzeniu łańcuchów wiązań wodorowych w kryształach kwasów karboksylowych. Przykłady kryształów kwasów karboksylowych tworzących, dzięki istnieniu dodatkowych wiązań wodorowych, łańcuchy wiązań wodorowych przedstawiono na **Rys. 1.9**.



**Rys. 1.9.** *Catemery* kwasów karboksylowych: kwas indolo-2-karboksylowy (a), kwas kubano-1,4-dikarboksylowy (b) [wg 42]

*Desiraju* [42] zwraca uwagę, że większość kwasów karboksylowych nie jest zdolna do tworzenia dodatkowych, odpowiednio zlokalizowanych oddziaływań międzycząsteczkowych. W teorii tego autora podkreślona jest więc istotna rola dodatkowych wiązań wodorowych, zwłaszcza słabych typu  $C-H\cdots O$ , w ustalaniu sposobu ułożenia wiązań wodorowych w kryształach kwasów karboksylowych.

W oparciu o struktury krystalograficzne kwasów karboksylowych, zamieszczone w bazie krystalograficznej CSD (*Cambridge Structural Database*), przeanalizowano również częstotliwość występowania dimerów lub łańcuchów wiązań wodorowych w tej klasie związków [42,125-129]. Łączna liczba struktur krystalograficznych kwasów karboksylowych, występujących w bazie CSD, wyniosła około 12500, z czego ponad 4000 przypadło na kwasy karboksylowe,  $R-COOH$ , istniejące w postaci niezwiązanej w formie cząsteczki obojętnej, pozbawionej atomu metalu. Rozpatrując struktury krystalograficzne tych 4000 molekuł kwasów zauważono, że około 1500 z nich tworzy dimery lub łańcuchy wiązań wodorowych, zaś pozostała część tworzy bardziej złożone asocjaty wiązań wodorowych ze względu na istnienie innych, niż karboksylowa, grup funkcyjnych tworzących dodatkowe połączenia chemiczne. Analizując tylko proste kwasy karboksylowe (~1500 molekuł) stwierdzono, że około 1350 cząsteczek kwasów karboksylowych (>90%) jest połączone poprzez podwójne, centrosymetryczne wiązanie wodorowe pomiędzy grupami karboksylowymi, natomiast tylko 110 cząsteczek tworzy łańcuchy wiązań wodorowych. W związku z tym można wnioskować, że dimer jest istotnie preferowanym motywem strukturalnym w cząsteczkach kwasów karboksylowych.

## 1.9. EKSPERYMENTALNE I TEORETYCZNE METODY BADAWCZE WIĄZANIA WODOROWEGO [34,130-133]

Specyficzny charakter wiązania wodorowego powoduje znaczne zmiany wielu właściwości fizycznych i chemicznych badanych substancji m.in.: temperatury wrzenia, temperatury topnienia, entalpii i entropii parowania, momentu dipolowego, przenikalności elektrycznej i lepkości; w stanie stałym i ciekłym, częściowo nawet w fazie gazowej. W wyniku tworzenia wiązań wodorowych wartości wspomnianych wielkości wzrastają w stosunku do wartości odpowiadających analogicznym związkom niezasocjowanym. Z tego powodu do badania zmian wielkości fizycznych lub chemicznych wywołanych powstaniem wiązań wodorowych można stosować różnorakie metody fizykochemiczne.

Do badania wiązania wodorowego wykorzystywane są metody doświadczalne jak i teoretyczne. Metody eksperymentalne badania wiązania wodorowego można podzielić na:

- spektroskopowe – wykorzystujące oddziaływanie między promieniowaniem elektromagnetycznym a materią, oparte na pomiarze intensywności absorpcji, emisji lub rozproszenia, jako funkcji częstości omawianego promieniowania. Do metod tych zaliczamy:
  - spektroskopię w podczerwieni,
  - spektroskopię Ramana,
  - spektroskopię w zakresie widzialnym i nadfiolecie,
  - spektroskopię jądrowego rezonansu magnetycznego,
  - spektroskopię kwadrupolowego rezonansu magnetycznego,
  - spektroskopię nieelastycznego rozpraszania neutronów.

Metody *spektroskopowe* wykorzystują prawie cały zakres promieniowania elektromagnetycznego i dostarczają informacji o strukturze oraz dynamice badanej materii.

- niespektroskopowe – do których zaliczamy metody:
  - metody dyfrakcyjne, wykorzystujące zjawisko dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego lub neutronów, pozwalają na wyznaczenie dokładnego położenia atomów w kryształach oraz określenie parametrów komórki elementarnej,
  - termochemiczne, oparte na pomiarach entalpii tworzenia wiązania wodorowego (pomiarzy kalorymetryczne), pomiarze momentów dipolowych, pomiarze prężności par, określeniu entalpii poprzez pomiar stałych równowagowych,
  - elektrochemiczne, bazujące na pomiarze przewodnictwa czy też wykorzystujące miareczkowanie potencjometryczne.

Obok metod doświadczalnych badania wiązania wodorowego szeroko stosowane są również metody teoretyczne *ab initio*. Metodą kwantowo-chemiczną najczęściej wykorzystywaną w badaniach wiązań wodorowych jest bazująca na przybliżeniu jednoelektronowym, zamkniętopowłokowa metoda *Hartree-Focka* (HF), która opiera się na uśrednieniu oddziaływań międzyelektronowych, jednakże nie uwzględnia efektów, wynikających z wzajemnej korelacji ruchu elektronów. Metodami uwzględniającymi te efekty są metody wariacyjne, tj. metoda oddziaływania konfiguracji (CI) lub metody rachunku zaburzeń, np. metoda drugiego rzędu *Möllera-Plesseta* (MP2). Podstawowym problemem występującym podczas stosowania metod *ab initio* jest wybór odpowiedniej bazy orbitali atomowych, gdyż baza ta decyduje o dokładności uzyskanych wyników. Ten problem jest szczególnie istotny przy badaniu wiązań wodorowych, których energia tworzenia jest o wiele mniejsza od energii typowego wiązania chemicznego.

Wszelkie obliczenia kwantowo-chemiczne są najczęściej wykonywane przy użyciu współczesnego programu obliczeniowego GAUSSIAN. Metody teoretyczne pozwalają obliczyć różnorodne parametry dotyczące struktury geometrycznej cząsteczek, częstości oscylacyjnych, ekranowania jądra czy deuterowego efektu izotopowego w przesunięciach chemicznych. Jednakże wszystkie te metody opierają się na przybliżeniu *Borna-Oppenheimera*, czyli traktują wiązania wodorowe jako nieruchomy układ jąder atomowych. Stąd zastosowanie metod obliczeniowych do badania wiązań wodorowych jest ograniczone, gdyż własności wiązań wodorowych związane z ich dynamiką nie mogą być wyliczone standardowymi metodami kwantowo-chemicznymi.

Wymienione powyżej metody *spektroskopowe* oraz *niespektroskopowe* dostarczają różnych, zwykle fragmentarycznych informacji o cząsteczkach substancji oddziałującej z promieniowaniem elektromagnetycznym. Informacje te uzupełniają się wzajemnie oraz potwierdzają. Każda z metod badania wiązania wodorowego ma pewne ograniczenia wynikające z niedoskonałości aparatury bądź związane z trudnościami w interpretacji uzyskanych wyników. Wybór odpowiedniej metody uzależniony jest od celu, jaki chcemy osiągnąć, tzn. czy stosowana metoda ma służyć tylko do identyfikacji wiązań wodorowych (analiza jakościowa danego związku), czy też chcemy uzyskać informacje o generacji lub dynamice omawianych wiązań. Stąd też najlepszym sposobem badania wiązań wodorowych jest jednoczesne stosowanie kilku metod, komplementarnych względem siebie. W niniejszej pracy doktorskiej skoncentrowano się na badaniach wiązań wodorowych przy użyciu metody spektroskopowej, a mianowicie spektroskopii w podczerwieni. Ten wybór wynika z faktu,

że ta technika spektroskopowa jest najczulszą metodą detekcji wiązań wodorowych, a w widmach w podczerwieni wiązanie wodorowe „widać” bezpośrednio.

### 1.9.1. Spektroskopia w podczerwieni [8,133-154]

Spektroskopia w podczerwieni jest metodą wykorzystującą absorpcję promieniowania podczerwonego przez oscylujące cząsteczki. Promieniowanie podczerwone obejmuje szerszy obszar długości fali (1–2.5  $\mu\text{m}$ ) i można go podzielić na trzy zakresy: bliska podczerwień – 10000–4000  $\text{cm}^{-1}$ , podczerwień właściwa – 4000–200  $\text{cm}^{-1}$  oraz daleka podczerwień – 200–10  $\text{cm}^{-1}$  [8]. Promieniowanie podczerwone o częstości mniejszej niż 100  $\text{cm}^{-1}$  ulega absorpcji i przekształceniu przez molekuły w energię rotacyjną. Absorpcja ta jest skwantowana, stąd widmo rotacyjne cząsteczki składa się z oddzielnych linii spektralnych. Promieniowanie podczerwone obejmujące zakres 10000–100  $\text{cm}^{-1}$  jest absorbowane i przekształcane przez cząsteczkę w energię oscylacyjną. Ta absorpcja również jest skwantowana, ale widma oscylacyjne mają wygląd pasm a nie linii, ponieważ każdej zmianie energii oscylacyjnej towarzyszy kilka zmian energii rotacyjnej [138]. W związku z powyższym najczęściej badanym przedziałem podczerwieni jest zakres podczerwieni właściwej. Obszar ten ma największe znaczenie w badaniach struktury i oddziaływań molekularnych zarówno w układach chemicznych jak i w układach biologicznych.

Oddziaływanie promieniowania podczerwonego z oscylującymi cząsteczkami jest możliwe tylko wtedy, gdy energia fotonu promieniowania elektromagnetycznego odpowiada różnicy energii poziomów energetycznych cząsteczki. Aby nastąpiła absorpcja promieniowania musi być spełniony także kolejny warunek, a mianowicie drganie musi wywoływać rytmiczne zmiany momentu dipolowego cząsteczki [134,136,138]. Drgania cząsteczkowe ograniczają się z reguły do określonych fragmentów cząsteczki i stąd wykazują one podobieństwo dla różnych cząsteczek zawierających te same fragmenty struktury. W rezultacie pasma absorpcyjne, odpowiadające drganiom normalnym, są charakterystyczne dla tych fragmentów struktury, przyjmują określone częstości w widmach w podczerwieni i są wykorzystywane do identyfikacji tych fragmentów w cząsteczkach [133].

Spektroskopia w podczerwieni jest jedną z najczęściej wykorzystywanych spektroskopowych metod badania wiązań wodorowych, zarówno między- jak i wewnątrzcząsteczkowych [140-145]. Metodą tą badać można substancje występujące w różnych stanach skupienia: ciała stałe (w postaci kryształów, faz bezpostaciowych czy proszków), roztwory oraz gazy, przy różnych ciśnieniach i temperaturach, z użyciem światła

spolaryzowanego bądź też niespolaryzowanego. Omawiana metoda jest również stosowana w celu wyznaczania wysokoczęstotliwościowych właściwości dielektrycznych różnych cieczy, m.in. propan-1-olu i propan-2-olu oraz ich deuterowanych analogów, *sym*-kolidyny i jej kompleksów z fenolami, *orto*-chlorofenolu, zasad *Schiffa* (tj. *o*-hydroksybenzylidenometyloamina czy benzylidenometyloamina) i in. w szerokim zakresie spektralnym [146-154]. Na podstawie widm transmisyjnych w zakresie FIR, MIR, NIR prof. *Hawranek* i wsp. z Uniwersytetu Wrocławskiego obliczyli widma obu składowych zespolonego współczynnika załamania, a następnie widma obu składowych zespolonej przenikalności elektrycznej, i w końcowym etapie wartości molowej polaryzacji wibracyjnej dla wspomnianych powyżej układów molekularnych [146-154].

#### **1.9.1.1. Wpływ wiązania wodorowego na widma podczerwone cząsteczek [8,13,36,136-139]**

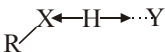
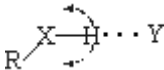
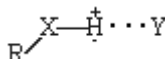
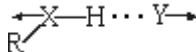
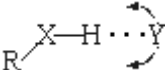
Wśród różnych metod wykorzystywanych do badań nad wiązaniami wodorowymi, spektroskopia w podczerwieni zajmuje wyjątkowe miejsce ze względu na dużą czułość tej metody na obecność wiązania wodorowego. Spektroskopia ta dostarcza najwięcej informacji o wiązaniu wodorowym poprzez charakterystyczne zmiany absorpcji grup zaangażowanych w tworzenie tego wiązania, występujące w zakresie podczerwieni właściwej pomimo, że wiązaniu wodorowemu odpowiada absorpcja w zakresie poniżej  $400\text{ cm}^{-1}$ , czyli poza rozpatrywanym obszarem.

Z tworzeniem wiązania wodorowego wiążą się zmiany częstości drgań deformacyjnych i rozciągających zarówno grupy protonodonorowej, jak i grupy akceptorowej. Najbardziej istotne rodzaje drgań, charakterystyczne dla grup wchodzących w skład mostka wodorowego, przedstawiono w **Tabeli 1.5**.



**Tabela 1.5.**

Drgania normalne w wiązaniach wodorowych [8,139]

Typ drgania					
Nazwa drgania	protonowe rozciągające	protonowe zginające w płaszczyźnie	protonowe zginające poza płaszczyzną	rozciągające mostek wodorowy	zginające mostek wodorowy
Symbol	$\nu_{X-H}$	$\delta_{X-H}$	$\gamma_{X-H...Y}$	$\nu_{X...Y}$	$\delta_{X...Y}$
Częstości (cm <sup>-1</sup> )	3700–1700	1700–1800	900–400	600–50	<50

Przejawem obecności wiązania wodorowego w widmach absorpcyjnych w podczerwieni są charakterystyczne zmiany własności spektralnych pasm ugrupowań atomów, zaangażowanych w ich tworzenie [8,133,137,139]. W przypadku drgania walencyjnego, X–H, mamy do czynienia:

- ze znacznym obniżeniem częstości protonowego drgania rozciągającego X–H (rzędu kilku cm<sup>-1</sup> do kilku tysięcy cm<sup>-1</sup>),
- ze wzrostem molowej intensywności integralnej pasma  $\nu_{X-H}$  w podczerwieni (o rząd lub dwa rzędy wielkości),
- ze wzrostem szerokości połówkowej pasma  $\nu_{X-H}$  (od kilkunastu cm<sup>-1</sup> do kilkuset cm<sup>-1</sup> dla związanej wiązaniem wodorowym grupy X–H),
- z pojawieniem się struktury subtelnej pasma  $\nu_{X-H}$ .

Obniżenie częstości drgania rozciągającego X–H jest rezultatem obniżenia stałych siłowych i pewnego wydłużenia wiązania X–H, zaburzonego przez grupę protonoakceptorową. Jedną z przyczyn poszerzenia pasma  $\nu_{X-H}$  i powstania jego substruktury jest anharmoniczność drgań rozciągających mostek wodorowy oraz polaryzowalność mostka wodorowego, wynikająca z tunelowego rozszczepienia poziomów oscylacyjnych, ale i z łatwości przemieszczania protonu. Utworzeniu wiązania wodorowego towarzyszą większe zmiany momentu dipolowego w trakcie drgania  $\nu_{X-H}$ , skutkiem czego obserwowany jest wzrost intensywności integralnej pasma  $\nu_{X-H}$ .

W wyniku tworzenia wiązania wodorowego następuje także przesunięcie położenia pasm deformacyjnych drgań  $\delta_{X-H}$  i  $\gamma_{X-H}$  w kierunku wyższych częstości (krótszych fal), podczas gdy intensywności integralne tych pasm praktycznie nie ulegają zmianie.

Zmiany parametrów oscylacyjnych, wywołane tworzeniem wiązania wodorowego, są niewątpliwie najbardziej widoczne w pasmach, których źródłem są drgania grup wchodzących w skład mostka wodorowego, czyli grup protonodonorowych X–H i protonoakceptorowych Y–R. Należy jednakże zauważyć, że drgania normalne obejmują całe cząsteczki. Stąd zmiany w widmie obejmują w większym lub mniejszym stopniu wszystkie pasma widma, co prowadzi do pojawienia się nowych pasm także w obszarze dalekiej podczerwieni (od około kilkudziesięciu  $\text{cm}^{-1}$  do około  $600\text{cm}^{-1}$ ), odpowiadających drganiom międzycząsteczkowego wiązania  $\text{X}\cdots\text{Y}$ . Ze względu na niedoskonałość aparatury, wpływ cząsteczek otoczenia oraz nakładanie się pasm cząsteczek nieuczestniczących w wiązaniu wodorowym na wyżej wspomniane pasmo drgania międzycząsteczkowego, jest ono trudne do zaobserwowania oraz interpretacji.

#### **1.9.1.2. Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni kwasów karboksylowych [133,138,155-183]**

Większość informacji dotyczących teorii wiązania wodorowego, od momentu jego odkrycia, odnosi się do układów zawierających funkcyjną grupę karbonylową. Jest to związane z łatwością detekcji oraz identyfikacji drgania rozciągającego grupę  $\text{C}=\text{O}$ , metodami spektroskopii w podczerwieni. To charakterystyczne dla związków karbonylowych pasmo pojawia się zazwyczaj w górnej części rejonu  $1900\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ , wolnej od absorpcji innych ugrupowań, i odznacza się dużą intensywnością. Położenie i natężenie pasma absorpcyjnego grupy  $\text{C}=\text{O}$  zależy od kilku czynników:

- sprężenia z udziałem grupy karbonylowej,
- efektu indukcyjnego i mezomerycznego podstawników przy grupie karbonylowej,
- naprężenia pierścienia w układach cyklicznych, z wbudowaną w pierścień grupą karbonylową,
- oddziaływań międzycząsteczkowych z udziałem grupy  $\text{C}=\text{O}$ .

Od początku badania wiązania wodorowego metodami spektroskopowymi wśród związków karbonylowych na szczególną uwagę zasługiwały kwasy karboksylowe. W cząsteczkach kwasów karboksylowych, obok grupy karbonylowej, występuje funkcyjna grupa hydroksylowa, która nadaje tej klasie związków charakterystyczne właściwości fizyczne i chemiczne. Już w 1938 *Sutherland* podjął próby analizy widm w podczerwieni kwasów karboksylowych i zauważył, że w obecności wiązania wodorowego pasmo drgania

rozciągającego  $\nu_{C=O}$  jest przesunięte w kierunku niższych częstości [155-156]. W widmach w podczerwieni kwasów karboksylowych istniejących w postaci monomerów (występujących w fazie gazowej lub w bardzo rozcieńczonych roztworach w rozpuszczalnikach niepolarnych), częstość drgania grupy  $C=O$  ulega podwyższeniu w stosunku do analogicznego pasma dla ketonów (pasma pojawia się w zakresie częstości  $1760-1720\text{ cm}^{-1}$ ). Natomiast w cząsteczkach kwasów karboksylowych związanych wodorowo pasmo  $\nu_{C=O}$  leży w zakresie  $1725-1680\text{ cm}^{-1}$  (wiązanie wodorowe w dimerach kwasów karboksylowych osłabia wiązanie  $C=O$ , co obniża częstość absorpcji pasma  $\nu_{C=O}$ ).

Dla kwasów karboksylowych typowa jest absorpcja odpowiadająca drganiom rozciągającym grupy hydroksylowe. Pasma drgań wolnej grupy  $-OH$ , istniejące w widmach kwasów karboksylowych w fazie gazowej lub w bardzo rozcieńczonych roztworach w rozpuszczalnikach inertnych, występuje przy częstości  $3520\text{ cm}^{-1}$  [133,138]. Widma w podczerwieni kwasów karboksylowych (występujących w fazie ciekłej, w niezbyt rozcieńczonych roztworach oraz w stanie stałym) charakteryzują się charakterystycznym szerokim pasmem  $\nu_{O-H}$  dimeru, występującym w rejonie  $3300-2500\text{ cm}^{-1}$  o środku ciężkości w pobliżu  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Słabsze pasma drgań rozciągających  $C-H$  są zazwyczaj ukryte pod szerokim pasmem  $-OH$ . W widmach kwasów karboksylowych w zakresie  $1320-1210\text{ cm}^{-1}$  występuje prócz tego pasmo związane z drganiami rozciągającymi wiązanie  $C-O$ , natomiast w rejonie  $1440-1395\text{ cm}^{-1}$  obecne jest pasmo o średniej intensywności odpowiadające drganiom zginającym  $O-H$ . Oba pasma wywołane są oddziaływaniem pomiędzy drganiami rozciągającymi  $C-O$  i drganiami zginającymi w płaszczyźnie  $C-O-H$ . Szerokie i dosyć intensywne pasmo związane z drganiami deformacyjnymi wiązania  $O-H$  poza płaszczyznę cząsteczki, w dimerach kwasów karboksylowych, leży w zakresie  $960-880\text{ cm}^{-1}$ .

Ze względu na prostotę budowy, rozpowszechnienie oraz łatwość detekcji i identyfikacji metodami spektroskopii w podczerwieni, centrosymetryczny dimer kwasu karboksylowego jest doskonałym modelem do prowadzenia badań nad naturą wiązania wodorowego. Prace badawcze nad wpływem struktury kwasu karboksylowego na kształt i położenie pasma drgania rozciągającego grupy hydroksylowej trwają od dawna. Pionierem w studiowaniu dimerów kwasów karboksylowych, zarówno w fazie gazowej, ciekłej jak i stałej, był *Marechal* wraz ze współpracownikami [157-171]. Ten zespół badawczy przebadał szerokie spektrum kwasów, poczynając od najprostszego kwasu karboksylowego – kwasu mrówkowego, poprzez kwas octowy, akrylowy itp. aż do kwasów dikarboksylowych, np. kwas adypinowy. Badania prowadzone były także dla pochodnych izotopowych wybranych kwasów karboksylowych w różnych temperaturach i pod różnymi ciśnieniami.

Pomimo prostoty struktur molekularnych badanych dimerów wiązań wodorowych kwasów karboksylowych, uzyskiwane widma w podczerwieni wykazywały bardzo złożoną strukturę subtelną, a zaobserwowane efekty spektralne w widmach kwasów karboksylowych autorzy tłumaczyli w oparciu o tzw. teorię *silnego sprzężenia*.

Od wielu lat w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego prowadzone są badania dotyczące wpływu struktury elektronowej cząsteczek kwasów karboksylowych na kształt widm w podczerwieni. W zależności od budowy podstawnika połączonego z grupą karboksylową (kwas alifatyczny lub aromatyczny), od rodzaju atomów lub ugrupowań występujących w cząsteczce kwasu oraz ich położenia, obserwuje się istotne różnice w strukturze subtelnej widm w podczerwieni kryształów kwasów karboksylowych [172-183]. Szczególnie cenne wyniki w dziedzinie badania wiązań wodorowych uzyskuje się poprzez pomiary widm podczerwonych kryształów kwasów karboksylowych, oraz ich deuterowych pochodnych, z wykorzystaniem światła spolaryzowanego w szerokim zakresie temperatur. Analiza uzyskanych w ten sposób wyników pozwala na zauważenie pewnych prawidłowości oraz wysnucie wniosków dotyczących złożonej dynamiki ruchów atomów w mostkach wodorowych, co w aktualnym stanie wiedzy stanowi istotę natury wiązania wodorowego.

### 1.9.2. Spektroskopia Ramana [8,56,135-136,138,184-188]

Spektroskopia Ramana obejmuje badania widm promieniowania elektromagnetycznego, o zakresie częstości od  $4000 - 10\text{cm}^{-1}$ , rozproszonego niesprężysto na cząsteczkach badanej substancji. Rozproszenie promieniowania następuje wtedy, gdy energia fotonu oddziałującego z cząsteczką nie odpowiada różnicy stacjonarnych poziomów energetycznych cząsteczki. Rozproszenie promieniowania może nastąpić bez zmiany energii fotonu (rozproszenie rayleighowskie) lub ze zmianą energii (rozproszenie ramanowskie). W rozproszeniu ramanowskim występują dwie składowe: fotonu o zmniejszonej energii (pasmo stokesowskie) i fotonu o zwiększonej energii (pasmo antystokesowskie). Te dwie linie pojawiają się wtedy, gdy w trakcie drgania cząsteczki dochodzi do zmiany polaryzowalności cząsteczki.

Spektroskopia w podczerwieni, razem ze spektroskopią Ramana, wzajemnie się uzupełniają i dają praktycznie pełne informacje o widmie oscylacyjnym cząsteczki w podstawowym stanie elektronowym. Komplementarność tych dwóch metod wynika z różnych reguł wyboru. Dla cząsteczek posiadających środek symetrii drgania normalne

aktywne w podczerwieni są nieaktywne w widmach ramanowskich, a drgania nieaktywne w podczerwieni są aktywne w widmach Ramana. W cząsteczkach wieloatomowych o niskiej symetrii (brak środka symetrii) drgania mogą się ujawnić się zarówno w widmie podczerwonym, jak i w widmie Ramana, jednakże ich intensywności często różnią się w obu widmach. W spektroskopii w podczerwieni najsilniejsza absorpcja występuje w przypadku grup polarnych, natomiast silne pasma rozproszenia ramanowskiego uzyskuje się dla grup niepolarnych.

Wszelkie oddziaływania międzycząsteczkowe, w tym wiązania wodorowe, zmieniają rozmieszczenie i ruchliwość elektronów w oddziałujących ze sobą cząsteczkach. Zmiany położenia elektronów powodują zmiany stałych siłowych poszczególnych wiązań, a te wpływają na częstość pasm w widmie ramanowskim. Zmiany ruchliwości elektronów wywołują zmiany polaryzowalności cząsteczek, odzwierciedlone w zmianie intensywności pasm. Generacji wiązania wodorowego sprzyja zatem zwiększenie polarności wiązania X–H (obniżenie jego polaryzowalności), zmniejszenie stałej siłowej wiązania X–H, wzrost częstości drgań deformacyjnych i obniżenie intensywności pasma  $\nu_{X-H}$  w widmie Ramana. A zatem widma Ramana są szeroko stosowane do identyfikacji pasm pochodzących od drgań wiązań niepolarnych, tj. C–H, które charakteryzują się dużą intensywnością, w porównaniu z intensywnością pasm drgań mostka wodorowego.

Spektroskopia ramanowska posiada wiele zalet, np. próbka może być w dowolnym stanie skupienia, można rejestrować widma próbek kilkumiligramowych w obszarze małych liczb falowych (poniżej  $400\text{ cm}^{-1}$ ), a uzyskane widmo jest prostsze w interpretacji, gdyż zawiera zasadnicze pasma o częstości podstawowej, podczas gdy widma w podczerwieni zawierają dodatkowo nadtony. Zaletą widm ramanowskich, w porównaniu z widmami w podczerwieni, jest możliwość badania struktury i dynamiki cząsteczek w roztworach wodnych, a więc w środowisku naturalnym [56].

### **1.9.3. Spektroskopia w świetle i nadfiolecie [4,133,137,189-191]**

Spektroskopia w świetle widzialnym i nadfiolecie (UV-VIS) wykorzystuje zjawisko absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez atomy wchodzące w skład analizowanej próbki. Zmiany stanów elektronowych cząsteczki, wynikające z przejścia elektronów z niższych poziomów energetycznych na wyższe, są wywołane przez doprowadzenie energii, która odpowiada długości fali świetlnej zawartej w przedziale 100–800 nm, czyli obejmującej zakres nadfioletu i światła widzialnego. Za pochłanianie

nadfioletu i światła widzialnego są odpowiedzialne tzw. grupy chromoforowe w cząsteczce. Należą do nich:  $\text{-C=O}$ ,  $\text{-N=N}$ ,  $\text{-N=O}$ , pierścień benzenowy itp., a więc te fragmenty cząsteczki, które zawierają układy  $\pi$ -elektronowe. Wprowadzenie do cząsteczki dodatkowych podstawników lub grup funkcyjnych, jak również zmiana rodzaju rozpuszczalnika, powoduje przesunięcie batochromowe – przesunięcie pasma absorpcji w kierunku fal dłuższych lub przesunięcie hipsochromowe – przesunięcie pasma absorpcji w kierunku fal krótszych.

Metoda spektroskopii elektronowej (UV-VIS) służy głównie do identyfikacji układów wiązań sprzężonych istniejących w cząsteczkach badanego związku, a także do określania charakteru podstawników tychże układów i zaburzeń przestrzennych, naruszających ich planarność. Technika ta umożliwia także potwierdzenie obecności (lub jej braku) wiązania wodorowego oraz badanie zaburzeń wywołanych wiązaniem wodorowym w całym sprzężonym układzie auksochromoforowym cząsteczki. Metoda spektroskopii UV-VIS pozwala na badanie trzech typów wiązań wodorowych: międzycząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami substancji rozpuszczonej, międzycząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami substancji rozpuszczonej i cząsteczkami rozpuszczalnika oraz wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Tworzeniu wiązania wodorowego, wewnątrz- lub międzycząsteczkowego, towarzyszy obniżenie energii elektronowego stanu podstawowego oraz zmiana energii stanów wzbudzonych, co przekłada się na niejednakowe przesunięcia pasm odpowiadających różnym typom przejść elektronowych. Przejawem spektralnym obecności wiązania wodorowego jest przesunięcie hipsochromowe pasm  $n\text{-}\pi^*$  oraz przesunięcie batochromowe, połączone ze wzrostem natężenia pasm  $\pi\text{-}\pi^*$ . Jednoczesne pomiary elektronowych widm absorpcji i emisji umożliwiają badanie wiązania wodorowego również w stanach wzbudzonych. Należy zauważyć, że efekty wywołane tworzeniem się międzycząsteczkowych wiązań wodorowych nakładają się często na efekty wywołane działaniem sił dyspersyjnych oraz oddziaływań dipolowych. Wyżej wspomniane efekty oraz dodatkowo konieczność uwzględnienia roli stanów wzbudzonych powodują, że interpretacja widm związków, zwłaszcza posiadających kilka chromoforów, wymaga stosowania zaawansowanego formalizmu teoretycznego.

#### 1.9.4. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) [3,8,11,36,133-136,184,186-187,192-198]

Kolejną metodą spektroskopową mającą ogromne znaczenie w chemii organicznej, biochemii, ale i w dziedzinie badania wiązań wodorowych jest spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego. Zjawisko magnetycznego rezonansu jądrowego polega na absorpcji lub emisji promieniowania elektromagnetycznego przez jądra atomowe o niezerowym spinie (np.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ , itd.) znajdujące się w statycznym polu magnetycznym, po ich wzbudzeniu przez zewnętrzne, zmienne pole magnetyczne o częstości radiowej. Oddziaływanie momentu magnetycznego jądra atomowego z zewnętrznym polem magnetycznym fali elektromagnetycznej prowadzi do powstania układu jądrowych poziomów energetycznych. Obecność poziomów energetycznych umożliwia wzbudzanie przejść między nimi poprzez absorpcję kwantów o odpowiedniej energii, uwidocznioną jako układ linii spektralnych, a więc badanie substancji metodą spektroskopii absorpcyjnej.

W strukturalnych badaniach cząsteczek organicznych, najczęściej i najchętniej wykorzystywaną metodą NMR jest rezonans  $^1\text{H}$  NMR. Wysoka zawartość izotopu  $^1\text{H}$  w przyrodzie oraz duży współczynnik magnetogiryczny protonu powodują, że intensywności sygnałów są znaczne. Położenie sygnału w widmie  $^1\text{H}$  NMR jest określone za pomocą tzw. protonowego przesunięcia chemicznego. Przesunięcie chemiczne sygnałów,  $\delta$ , mówi o środowisku chemicznym protonów odpowiedzialnych za generację danego sygnału. Na wartość i kierunek przesunięcia chemicznego,  $\delta$ , mają wpływ zarówno czynniki wewnętrzne, wynikające z budowy danej cząsteczki, jak i czynniki zewnętrzne związane z warunkami w których wykonuje się pomiar (temperatura, rozpuszczalnik czy stężenie roztworu).

Metoda  $^1\text{H}$  NMR jest powszechnie stosowana w badaniu układów, w których cząsteczki połączone są wiązaniami wodorowymi. Utworzenie wiązania wodorowego powoduje zmiany w przesunięciach chemicznych większości protonów w cząsteczkach, tzn. następuje przesunięcie sygnałów rezonansowych protonów uczestniczących w wiązaniu wodorowym w kierunku pól magnetycznych o mniejszym natężeniu (większej wartości  $\delta$ ). Zjawisko to jest wynikiem zmniejszenia ekranowania protonu uczestniczącego w wiązaniu wodorowym, czyli zmniejszenia gęstości elektronowej wokół tegoż protonu. Sygnały protonów związanych z atomami węgla ulegają przesunięciu o mniejszej wartości, bez wyraźnego preferowania kierunku. Spektroskopia  $^1\text{H}$  NMR umożliwia także łatwe rozróżnianie wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Widma  $^1\text{H}$  NMR, układów z wiązaniem wodorowym są bardzo czułe na zmiany stężenia, temperatury i rodzaj



rozpuszczalnika. Zmiany temperatury wpływają na stopień asocjacji cząsteczek badanej substancji (zrywanie lub tworzenie kolejnych wiązań wodorowych), podczas gdy wzrost stężenia substancji zawierającej grupy polarne czy dodatek polarnego rozpuszczalnika, sprzyja powstawaniu asocjatów związanych wiązaniem wodorowym. Rozcieńczenie izotopowe H/D wiązań wodorowych powoduje uproszczenie obrazu widma  $^1\text{H}$  NMR badanego związku. Ten fakt ma związek z różnicą w wartościach stałych sprzężenia par atomów HH i HD, a mianowicie  $J_{\text{HD}} \approx 1/6 J_{\text{HH}}$ , stąd sygnał protonu podstawionego deuterem zanika oraz nie obserwuje się sprzężenia proton-deuteron [133].

Wszystkie jadra o różnych od zera wartościach spinu mogą być wykorzystywane w spektroskopii NMR. Mechanizm generacji tych widm oraz ich charakterystyka podlega takim samym regułom, jak w przypadku protonów. Spektroskopia  $^{13}\text{C}$  NMR jest techniką umożliwiającą bezpośrednią obserwację atomów szkieletu węglowego oraz bezpośrednio wykrywanie wielu grup funkcyjnych (w metodzie  $^1\text{H}$  NMR grupy funkcyjne są ustalane na podstawie przesunięć chemicznych pozostałych protonów). Wadą tej metody jest mała naturalna zawartość izotopu  $^{13}\text{C}$  w przyrodzie oraz niska czułość detekcji badania jąder  $^{13}\text{C}$  [133]. Interesujący jest także wpływ wymiany izotopowej H/D na własności spektralne widm  $^{13}\text{C}$  NMR. Wymiana atomów wodoru na deuter powoduje znaczne zmniejszenie intensywności sygnału atomu węgla związanego z deuterem, rozszczepienie i poszerzenie sygnałów węgla oraz małe przesunięcie sygnału węgla związanego z deuterem w kierunku mniejszych wartości  $\delta$  (o ok. 0.2 ppm na jeden atom deuteru). Zastąpienie atomów wodoru deuterem w badanej cząsteczce umożliwia zaznaczenie wybranych pozycji w szkielecie cząsteczki i dzięki temu identyfikowanie sygnałów zaznaczonych atomów, poprzez obserwację zmian wywołanych wymianą izotopową H/D. Pozwala to na wyciąganie wniosków o przebiegu i mechanizmie reakcji zachodzących w układach chemicznych, jak i w układach biologicznych [133].

Podsumowując, spektroskopia NMR jest wyjątkowo użyteczną techniką w badaniach strukturalnych jak i w badaniach dynamiki ruchów atomów w mostkach wodorowych. Metoda ta pozwala na obserwację oddziaływań międzycząsteczkowych oraz śledzenie przebiegu zachodzących w układzie reakcji chemicznych pomiędzy substancjami, występującymi we wszystkich stanach skupienia. W tym celu do wybranych fragmentów cząsteczek wprowadza się znaczone atomy – wyraźnie odznaczające się na widmie, a następnie śledzi ich losy za pomocą widm NMR. Obecnie dzięki rozwojowi elektroniki i zastosowaniu nowych technik badawczych wielkim zainteresowaniem cieszy się NMR ciała



stałego, co niewątpliwie ma zastosowanie w badaniach wiązania wodorowego. Jednakże omawiany stan skupienia wprowadza pewne ograniczenia, a mianowicie widma NMR substancji w stanie krystalicznym charakteryzują się szerokimi, niesymetrycznymi sygnałami, pozbawionymi zwykle struktury subtelnej. Aby częściowo poprawić jakość otrzymanych widm NMR i uzyskać ich większą rozdzielczość wprowadzone zostały zaawansowane techniki pomiarowe, tj.: wirowanie próbki pod tzw. kątem magicznym (Magic Angle Spinning – MAS NMR), podwójne wirowanie (Double Rotation – DOR oraz Double Angle Spinning – DAS), polaryzacja krzyżowa (Cross Polarization) oraz spektroskopia dwuwymiarowa (2D NMR) [8,133,138].

### 1.9.5. Spektroskopia Jądrowego Rezonansu Kwadrupolowego (NQR) [31,137,199-201]

Metoda jądrowego rezonansu kwadrupolowego (Nuclear Quadrupole Resonance – NQR) oparta jest na badaniu rezonansowej absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, w radiowym zakresie częstości, zachodzącej podczas wzbudzenia kwadrupola jądrowego z poziomu podstawowego do wzbudzonego. Z własności falowych jądra atomowego wynika, że jądra o spinach większych niż  $\frac{1}{2}$  (np.  $^{14}\text{N}$ ,  $^{35}\text{Cl}$  czy  $^{63}\text{Cu}$ ) mogą mieć niesferyczny rozkład ładunku w jądrze, którego miarą jest elektryczny moment kwadrupolowy. Wielkość ta została wyznaczona dla większości izotopów i jest charakterystyczna dla badanego jądra atomowego [31]. Jądra atomowe o momentach kwadrupolowych różnych od zera oddziałują z gradientem pola elektrycznego wywołanego przez elektrony z najbliższego otoczenia, rezultatem czego są kwadrupolowe poziomy energetyczne. Przejścia między poziomami kwadrupolowymi są indukowane przez zmienne pole magnetyczne, które oddziałuje z magnetycznym momentem dipolowym jądra. A zatem spektroskopia NQR pozwala uzyskać informacje o lokalnym układzie elektronów, które określone jest przez siłę wiązań wewnątrz- i międzycząsteczkowych, wokół jądra atomowego którego rezonans jest obserwowany.

Metoda kwadrupolowego rezonansu jądrowego pozwala badać układy molekularne z wiązaniem wodorowym występujące w stanie gazowym, jak i próbki mono- oraz polikrystaliczne. Utworzenie wiązania wodorowego pociąga za sobą zmianę struktury elektronowej atomów wchodzących w skład mostka wodorowego, wynikającą z istnienia dodatkowego wewnętrznego pola elektrycznego, skutkiem czego obserwowana jest zmiana częstości linii widmowych NQR. Analizując wartości odpowiednich przesunięć sygnałów oraz ich kierunek, można wnioskować o istnieniu oddziaływań chemicznych oraz uzyskać

informacje na temat częstości drgań rozciągających X–H wiązań wodorowych oraz długości omawianych wiązań. Należy zauważyć, że zastąpienie wodoru w symetrycznym wiązaniu wodorowym na deuter nie zmienia widma NQR, gdyż jądra X „nie odczuwają” zmiany struktury elektronowej. W przypadku wiązań wodorowych niesymetrycznych, wymiana izotopowa powoduje przesunięcie częstości, co wskazuje na stopień asymetryczności wiązania [31].

Reasumując, pomiary widm NQR związków tworzących wiązania wodorowe pozwalają stwierdzić fakt otrzymania kompleksu z wiązaniem wodorowym oraz określić: stopień czystości uzyskanego produktu, stopień przeniesienia protonu w wiązaniu wodorowym, rodzaj utworzonego kompleksu wodorowego (symetryczne lub niesymetryczne wiązanie wodorowe w zależności od przebiegu krzywej energii potencjalnej). Pomiary parametrów spektroskopowych w funkcji temperatury pozwalają natomiast uzyskać dane o dynamice molekularnej układów z wiązaniem wodorowym [31].

#### **1.9.6. Nieelastyczne rozpraszanie elektronów (INS) [8,137,188,202-210]**

Spektroskopia nieelastycznego rozpraszania neutronów INS jest uzupełniającą w stosunku do spektroskopii w podczerwieni i spektroskopii Ramana metodą pozwalającą badać wiązania wodorowe w ciałach stałych. Metoda INS daje nam informacje o drganiach w przedziale energii od 30–1500  $\text{cm}^{-1}$ . Technika ta bazuje na zjawisku nieelastycznych zderzeń neutronów z molekułami układu rozpraszającego. Rozpraszanie neutronów na próbce opisuje się za pomocą przekroju czynnego, określającego prawdopodobieństwo zajścia procesu rozproszenia. Siła oddziaływania pomiędzy neutronami i jądrami atomowymi zależy więc od przekroju czynnego rozważanego atomu. Czynnikiem rozpraszającym neutrony są jądra atomowe, wobec czego widmo neutronowe obrazuje przede wszystkim oscylacje jąder. Niewątpliwą zaletą metody INS, w porównaniu z spektroskopiami optycznymi, jest brak reguł wyboru, w wyniku czego na widmach INS obserwuje się wszystkie przejścia między poziomami energetycznymi rozważanej substancji. W związku z powyższym metoda ta daje nam informacje m.in. o częstościach określonych przejść, które nie są osiągalne innymi metodami spektroskopii optycznych.

Zainteresowanie tą techniką spektroskopową bierze się z jej różnorodnych możliwości i zalet, a przede wszystkim z dużej czułości na wodór, co jest szeroko wykorzystywane w badaniach substancji zawierających wiązania wodorowe. Wyjątkowo duża czułość na

wodór rozważanej metody wynika z faktu, że przekrój czynny wodoru na niespójne rozpraszanie neutronów jest nawet kilkadziesiąt razy większy w porównaniu z przekrojami innych atomów. Stąd najsilniej rozpraszającym atomem jest atom wodoru. Jeśli w cząsteczce badanej substancji są obecne atomy wodoru, to widma INS obrazują przejścia związane z ruchami protonów.

Jako, że główną zaletą metody INS jest jej znaczna czułość na podstawienie izotopowe, toteż interesujący jest wpływ rozcieńczenia izotopowego H/D wiązań wodorowych na własności spektralne widm INS. Rozpraszanie neutronów przez protony jest silniejsze niż przez deuterony, stąd zamiana części protonów w molekułę na deuterony sprawia, że dany fragment molekuły staje się niewidoczny, a rejestrowane widmo, nieelastycznie rozproszonych neutronów na niewymienionych protonach, daje informacje na temat ruchów w których uczestniczą atomy tej części molekuły [188].

Metoda INS ma szerokie zastosowanie w badaniach wiązań wodorowych, a mianowicie dostarcza dane pozwalające na bezpośrednie wyznaczenie liczby wiązań wodorowych istniejących w danej temperaturze (wykorzystując fakt, że widmo częstości dla danej substancji zmienia się z temperaturą), energii wiązania wodorowego, członów dynamicznych czy asocjacyjnych funkcji termodynamicznych, np. pojemności cieplnej [137]. Technika ta jest wykorzystywana do badania dynamiki wiązań wodorowych oraz wiązań wodorowych w składnikach zaadsorbowanych na powierzchni, w katalizie, gdzie wykorzystuje się przenikającą naturę tego rodzaju promieniowania. Pomimo wielu zalet, metoda INS jest rzadziej stosowana niż pozostałe metody optyczne, co związane jest z jej wadami, takimi jak: znaczna ilość próbki (rzędu kilku gram), niższa rozdzielczość, kosztowność i czasochłonność metody oraz konieczność wykonywania pomiarów w niższej temperaturze [205].

#### **1.9.7. Metody dyfrakcyjne [8,12,133,184,211-215]**

Pełne poznanie struktury ciała krystalicznego jest możliwe tylko z zastosowaniem metod dyfrakcyjnych, do których zaliczamy metodę rentgenowskiej oraz neutronowej analizy strukturalnej. Metody te należą do grupy metod pośrednich, umożliwiających uzyskanie danych strukturalnych po odpowiednim przetworzeniu matematycznym otrzymanych danych pomiarowych. Rentgenografia i neutronografia pozwalają na określenie struktury nawet najbardziej skomplikowanych molekuł takich jak DNA, białka lub enzymy, ale także na analizę oddziaływań pomiędzy fragmentami cząsteczki oraz analizę oddziaływań

międzycząsteczkowych w monokryształe. Znajomość położenia atomów wodoru w komórce elementarnej umożliwia zrozumienie natury wiązania wodorowego oraz dostarcza informacji o ich wzajemnych oddziaływaniach.

### 1.9.7.1. Rentgenowska analiza strukturalna

*Rentgenowska analiza strukturalna* jest techniką eksperymentalną opierającą się na zjawisku dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na chmurach elektronowych atomów tworzących analizowany kryształ. Podstawą tej metody są widma promieniowania rentgenowskiego, powstające w wyniku przejść elektronów pomiędzy wewnętrznymi poziomami energetycznymi atomów. Przejścia te następują w wyniku wybicia elektronów z powłok leżących najbliżej jądra atomowego. Rejestracja obrazów dyfrakcyjnych promieniowania X przechodzącego przez kryształ pod różnymi kątami, umożliwia wyznaczenie gęstości elektronowej w komórce elementarnej kryształu. Amplituda promieniowania ugiętego przez chmurę elektronową jest proporcjonalna do liczby elektronów atomu stąd też trudne, a nawet czasem niemożliwe jest rozróżnienie położenia atomów, których liczby elektronów są bardzo zbliżone czy też wyznaczenie położenia atomów lekkich, zwłaszcza pozbawionego elektronu atomu wodoru. Obrazy dyfrakcyjne będące wynikiem oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z kryształami substancji organicznych lub nieorganicznych, umożliwiają odtworzenie pozycji poszczególnych atomów w komórce elementarnej kryształu. W wyniku odpowiednich obliczeń wyznacza się bezpośrednio parametry geometryczne cząsteczki, które są niepodważalnym dowodem struktury badanego związku [133].

Rosnąca precyzja nowoczesnej rentgenografii strukturalnej, spowodowana przez wprowadzenie poprawek na ruchy termiczne atomów związanych wodorowo („*riding motion*” i „*anharmonic stretching motion*”), czy też prowadzenie pomiarów w niskich temperaturach sprawia, że metoda ta konkuruje z innymi fizykochemicznymi metodami badania związków chemicznych. O wielkim znaczeniu i możliwościach tejże metody świadczy fakt, że była ona narzędziem badawczym w pracach wielu laureatów nagrody *Nobla* w dziedzinie biologii, chemii i medycyny. To właśnie rentgenografia umożliwiła poznanie struktury DNA i białek [133]. Żadna inna technika eksperymentalna nie daje takiej pewności, nie jest tak precyzyjna i wiarygodna jak rentgenografia, jeśli chodzi o określanie położenia atomów w komórce elementarnej. Do wykonania pomiaru struktury krystalograficznej tą

metodą wymagana jest substancja w postaci monokryształów o niewielkich wymiarach rzędu  $0.01 \text{ mm}^3$ , w ilości około  $0.01 \text{ mg}$ . Zaletą omawianej metody jest także stosunkowo krótki czas wykonania pomiaru, zwykle rzędu jednego dnia oraz względnie łatwa dostępność źródeł promieni rentgenowskich.

Wyniki szeroko prowadzonych badań krystalograficznych i rentgenostrukturalnych są przesyłane, wraz z tabelami uzyskanymi w toku rozwiązywania struktury, do baz danych strukturalnych np. *Cambridge Structural Database* czy *Inorganic Structural Database*. Obecnie w bazach tych zgromadzono informacje o strukturze molekularnej ponad 160000 związków chemicznych, a rocznie przybywa ok. 20000 nowych struktur.

### 1.9.7.2. Neutronografia

*Neutronografia* jest metodą określania struktury wewnętrznej kryształu wykorzystującą dyfrakcję neutronów. Neutrony pozbawione ładunku elektrycznego znacznie łatwiej przenikają do wnętrza kryształu, gdzie oddziałują z jądrami atomowymi, stąd amplituda rozpraszania zależy od własności jąder, a nie od liczby elektronów powłokowych. W związku z powyższym neutronografia jest metodą komplementarną do rentgenografii, gdyż umożliwia lokalizację atomów lekkich w obecności atomów ciężkich, czy też rozróżnienie położenia atomów o zbliżonej liczbie elektronów. Ponieważ wodór ma duży przekrój czynny na rozpraszanie niekoherentne neutronów, dlatego stosuje się zwykle próbki zdeuteryzowane (np. deuteron podstawiony w miejsce protonu), aby określić dokładne położenie atomów wodoru w kryształach. Dokładność wyznaczenia pozycji protonów w sieci krystalicznej jest tego samego rzędu co precyzja określania pozycji atomów ciężkich, np. C, N czy O i wynosi około  $0.001 \text{ Å}$ .

Mimo tak wielkiego znaczenia, zwłaszcza w badaniach wiązania wodorowego, neutronografia jest znacznie rzadziej stosowana w porównaniu z rentgenografią (ilość struktur krystalicznych zmierzonych tą metodą jest około 100 razy mniejsza niż przy użyciu rentgenografii). Głównymi wadami neutronografii w porównaniu z rentgenografią są: kosztowność (mała dostępność źródeł neutronów), czasochłonność (tj. długi czas pomiaru, rzędu kilku tygodni) oraz konieczność stosowania kryształów o większych rozmiarach i masie (rzędu  $1 \text{ mm}^3$  oraz  $1\text{-}2 \text{ mg}$ ), ze względu na fakt, że reaktory jądrowe w porównaniu ze źródłami promieni rentgenowskich generują neutrony o względnie małej mocy.

Podsumowując, wspomniane wyżej metody dyfrakcyjne „widzą” różne elementy cząsteczki: promienie rentgenowskie dają informacje o rozkładzie elektronów, podczas gdy

neutrony „mówią” o położeniu atomów w cząsteczce badanej substancji. Zastosowanie jednej z tych metod do określenia struktury krystalograficznej rozważanej substancji zależy od tego, jakie informacje chcemy uzyskać. Jeśli interesuje nas jedynie znajomość wzoru strukturalnego cząsteczki, tj. pozycji poszczególnych atomów w cząsteczce, to właściwsze jest zastosowanie rentgenografii. Neutronografia natomiast jest najbardziej rozstrzygającą metodą, jeśli chodzi o określenie położenia atomów wodoru, zwłaszcza w wiązaniach wodorowych, a w związku z tym metodą dającą informacje dotyczące dynamiki wiązań wodorowych.

## ROZDZIAŁ 2

### MODELE TEORETYCZNE STOSOWANE DO OPISU WIDM W PODCZERWIENI WIĄZAŃ WODOROWYCH

Wiązanie wodorowe, od czasu jego odkrycia przez *Latimera* w 1920 roku [2], jest obiektem zainteresowania wielu naukowców. Stanowi ono przedmiot badań teoretycznych i doświadczalnych, a metodą często stosowaną i szczególnie czułą na obecność omawianego wiązania jest spektroskopia w podczerwieni. Pasma protonowego drgania rozciągającego w podczerwieni,  $\nu_{X-H}$ , wykazują szereg charakterystycznych cech w porównaniu z pasmami protonowych drgań rozciągających w izolowanych molekułach, a mianowicie pasma te są silnie przesunięte w kierunku niższych częstości, silnie poszerzone, a ich intensywność integralna jest zwiększona. W kolejnych latach powstawały zatem coraz to bardziej zaawansowane teorie, próbujące wyjaśnić mechanizm wyżej wymienionych efektów spektralnych wiązania wodorowego. Jako pierwsze, od lat trzydziestych XX wieku do roku 1965, powstawały teorie jakościowe tj.: *fluktuacyjna*, *predysocjacji*, *anharmonizmu* i *podwójnego minimum*, opisujące kształt pasma protonowego drgania rozciągającego. Ilościowe teorie pojawiły się natomiast po 1965 roku i początkowo opisywały one kompleksy izolowanych wiązań wodorowych, „w duchu” separacji *Borna-Oppenheimera* lub stosowały techniki fizyki ciała stałego do studiowania wodorowo związanych kryształów. Wraz z upływem lat teorie ilościowe ulegały modyfikacjom i obecnie pozwalają one na interpretację oraz jakościowe odtwarzanie pasm  $\nu_{X-H}$  widm układów o większej liczbie wiązań wodorowych.

#### 2.1. WYBRANE TEORIE JAKOŚCIOWE WIDM W PODCZERWIENI [3-5,216-217]

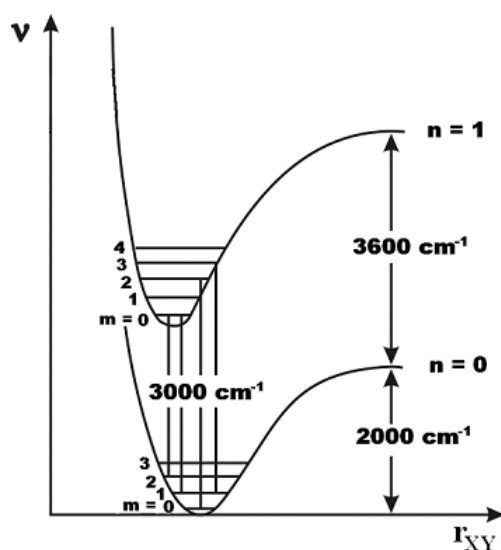
Historycznie pierwszą teorią wyjaśniającą mechanizm generacji wiązania wodorowego była klasyczna *teoria fluktuacyjna Badgera i Bauera* [3-5,216-217]. Teoria ta została opracowana w 1937 roku i zakładała, że za poszerzenie pasma  $\nu_{X-H}$  odpowiedzialne jest anharmoniczne sprzężenie protonowego drgania rozciągającego,  $\nu_{X-H}$ , z drganiem

rozciągającym mostek wodorowy,  $\nu_{X\cdots Y}$ . W ramach tej teorii powstałe pasmo powinno składać się z szeregu pasm kombinacyjnych drgania wysokiej częstości, z drganiem o niskiej częstości i charakteryzować się silną zależnością temperaturową. Kolejną teorią *fluktuacyjną* była teoria *modulacji* częstości *Batueva* [3-5] zaprezentowana w 1949 roku. Opierała się ona na założeniu anharmonicznego sprzężenia wyżej wymienionych drgań, a także mówiła, że pasmo wiązania wodorowego składa się z szeregu pasm kombinacyjnych o częstościach  $\nu_{X-H} \pm n\nu_{X\cdots Y}$ . Według *Batueva* pasmo wiązania wodorowego wraz z obniżaniem temperatury staje się węższe, gdyż maleje amplituda drgania rozciągającego wiązanie wodorowe. W rezultacie obydwie *teorie fluktuacyjne* przesadnie akcentowały zależność temperaturową pasma, co nie znalazło potwierdzenia w badaniach eksperymentalnych.

### 2.1.1. Teoria *Stiepanowa* [3,139,218]

Teoria *Stiepanowa* zaprezentowana w 1945 r., jest w pełni kwantowo-mechaniczną teorią opisującą poszerzenie pasma protonowego drgania rozciągającego. Założenia teorii *predysocjacji Stiepanowa* są bardzo podobne do podstaw teorii widm oscylacyjno-elektronowych dla dwuatomowych molekuł, gdzie reguła *Francka-Condon* wyznacza intensywność składowych pasm elektronowego. Teoria *Stiepanowa* zakłada, że pasmo drgań wiązania wodorowego składa się z wielu pasm o częstościach  $\nu_{X-H} \pm n\nu_{X\cdots Y}$ . Drgania rozciągające  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X\cdots Y}$  są anharmoniczne i silnie ze sobą sprzężone. „W duchu” separacji *Borna–Oppenheimera* dla wiązania wodorowego o długości  $r_{XY}$  można skonstruować dwie oddzielne krzywe, gdzie pierwsza opisuje protonowe drganie rozciągające,  $\nu_{X-H}$ , w jego stanie podstawowym, druga natomiast odnosi się do stanu wzbudzonego. Ponieważ częstość drgania  $\nu_{X-H}$  jest dużo większa od częstości  $\nu_{X\cdots Y}$ , stąd najbardziej prawdopodobne są wertykalne przejścia wysokoenergetycznych drgań  $\nu_{X-H}$  (zasada *Francka-Condon*), czyli bez zmian lub z bardzo małymi zmianami odległości  $r_{XY}$  na dany poziom oscylacyjny drgań wolnych (**Rys. 2.1**). Strukturę subtelnej pasma  $\nu_{X-H}$  *Stiepanow* tłumaczył efektem predysocjacyjnym, polegającym na bezpromienistym przekazie energii wzbudzenia wiązaniu wodorowemu, które dzięki temu ulega dysocjacji (skutkiem tego jest rozmycie pasma  $\nu_{X-H}$ ).





**Rys. 2.1.** Schemat poziomów energetycznych według *Stiepanowa* powstałych w wyniku sprzężenia pomiędzy drganiami  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X...Y}$  [wg 3,139]

Można zauważyć, że krzywa energii potencjalnej dla stanu wzbudzonego ma głębsze minimum od krzywej dla stanu podstawowego, ponadto minimum to występuje przy mniejszej wartości odległości  $r_{XY}$ . Przyczyna tego zjawiska tkwi w anharmoniczności szybkich drgań  $\nu_{X-H}$ . W przypadku bardzo słabych wiązań wodorowych (duże wartości odległości  $r_{XY}$ ), separacja krzywych energii potencjalnych musi uwzględniać częstotliwości drgań wolnych grup X–H.

### 2.1.2. Teoria *Bratoża i Hadżiego* [3,5,219]

W 1957 r. *Bratož i Hadži* [3,5,219] oraz niezależnie *Sheppard* (1959r.) [3,5] przedstawili mechanizm odpowiedzialny za wyjątkowe spektralne zachowanie związanych wodorowo molekuł. Według tych autorów istnienie bogatej struktury subtelnej, rozmycie i poszerzenie pasma  $\nu_{X-H}$  są związane z anharmonizmem drgań, który zaburzając reguły wyboru dla przejść oscylacyjnych wpływa na pojawienie się szeregu pasm kombinacyjnych i nadtonowych. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na generację pasma wiązania wodorowego jest rezonans *Fermiego*, polegający na anharmonicznym sprzężeniu różnych drgań normalnych o zbliżonych częstotliwościach. W wyniku rezonansu *Fermiego* widma spektroskopii w podczerwieni ulegają zaburzeniu, polegającemu na pojawieniu się zamiast jednego pasma dwóch, odpowiednio o częstotliwości wyższej i niższej. Teoria anharmonizmu

*Bratoża i Hadżiego* uwzględnia także efekt izotopowy, obserwowany w widmach podczerwonych kompleksów z wiązaniem wodorowym. Zwężenie pasma  $\nu_{X-D}$ , powstającego w wyniku zastąpienia protonów przez deuterony w mostkach wodorowych, teoria ta tłumaczy mniejszym anharmonizmem deuteronowych drgań rozciągających.

### 2.1.3. Teoria *podwójnego minimum* [3,5,220,221]

Kolejna teoria, tj. teoria *podwójnego minimum Hadżiego* zaproponowana w 1965 r. [3,5,220,221], kształt pasma wiązania wodorowego tłumaczy w oparciu o zjawisko tunelowania protonu przez barierę energetyczną oddzielającą dwa minima energii potencjalnej protonu drgającego w mostku wodorowym  $X-H\cdots Y$ . Teoria ta zakłada jednak zbyt krótki czas przeskoku protonu przez barierę energetyczną, co stanowi zarzut świadczący przeciw tej teorii. Po drugie, prawdopodobieństwo przejścia cząstki przez barierę energetyczną spada wraz ze wzrostem masy cząstki, stąd efekt ten można praktycznie ograniczyć jedynie do tunelowania elektronu. Ten model teoretyczny wiązania wodorowego nie tłumaczy także struktury subtelnej, jak i mechanizmu generacji widm wiązań zdeuterowanych,  $\nu_{X-D}$ .

### 2.1.4. Rezonans *Fermiego* [3,5,9,133-134,136,139,187,188,219,222-240]

Jednym z czynników wpływających na położenie i kontur pasma w widmach oscylacyjnych bywa rezonans *Fermiego*. Zjawisko to odkryte w 1931 roku przez *Fermiego* występuje wówczas, gdy dwa poziomy energii oscylacyjnej w cząsteczce mają zbliżoną energię (a więc są prawie zdegenerowane). Zdarza się bowiem, że częstość nadtonu lub tonu złożonego jest bliska częstości tonu podstawowego innego oscylatora w molekule. Ponadto, jeśli rozważana cząsteczka zostaje pobudzona przez promieniowanie podczerwone do obu wspomnianych poziomów, to wynikające z tego drgania mają zbliżone energie. Gdy te dwa drgania mają taką samą symetrię to pojawia się rezonans *Fermiego* [133-134,136,139,187,188]. W wyniku tego oddziaływania zamiast jednego pasma o danej częstości obserwuje się dwa oddzielne maksima, jedno o częstości większej i drugie o częstości mniejszej (tzw. *dublet Fermiego*). Oddziaływanie tego rodzaju może w znacznym stopniu zaburzać spodziewane częstości lub natężenia pasm wibracyjnych (intensywność niektórych pasm biorących udział w rezonansie ulega zwiększeniu kosztem natężenia innych

pasm) i stąd nie zawsze jest możliwe znalezienie częstości podstawowych, nadtonów i tonów złożonych przy wartościach normalnie oczekiwanych.

Rezonans *Fermiego*, od momentu jego odkrycia do dnia dzisiejszego, jest uwzględniany w interpretacji widm oscylacyjnych układów związanych wodorowo. W tym przypadku rezonans dotyczy drgań rozciągających wiązania X–H oraz nadtonów lub drgań kombinacyjnych. W teoriach jakościowych, które pojawiły się najwcześniej, koncepcja ta była jednym z podstawowych źródeł charakterystycznych własności widm układów związanych wodorowo [5,9,219,223]. Modelem teoretycznym, w którym rezonans *Fermiego* odgrywał szczególnie dużą rolę była teoria *Bratoża* i *Hadżiego* [3,219,223]. W tym podejściu teoretycznym rozważano rezonans pomiędzy tonem podstawowym  $\nu_{X-H}$  drgań rozciągających mostek wodorowy, a nadtonem protonowych drgań zginających w płaszczyźnie (*bending-in-plane*) w pierwszym stanie wzbudzonym. Istnieniu omawianego zjawiska przypisywano bogatą strukturę subtelną, a także rozmycie i poszerzenie pasm protonowych drgań rozciągających. W 1960 roku *Evans* i *Wright* [222] zauważyli, że rezonans *Fermiego* może wywołać także przerwy w absorpcji rozmytej. Taki efekt spektralny może występować, gdy oddziałują ze sobą dwa poziomy oscylacyjne: jeden spójny, a drugi rozmyty o zbliżonych energiach i identycznych symetriach. Wynikiem tego oddziaływania jest przerwa w absorpcji rozmytej w widmie oscylacyjnym (tzw. *okno Evansa*), której częstość pokrywa się z częstością pasma ostrego [139,222].

Około 1965 roku pojawiły się teorie pozwalające w sposób w pełni ilościowy interpretować widma wiązań wodorowych. Te podejścia teoretyczne, przedstawione w dalszej części pracy doktorskiej (m.in. teoria *silnego sprzężenia*, teoria *relaksacyjna*), również uwzględniały istnienie rezonansu *Fermiego* i jego wpływ na położenie i kształt pasm protonowych drgań rozciągających, aczkolwiek w znacznie mniejszym stopniu. W 1973 roku *Wójcik* i *Witkowski* [224] uwzględniając rezonans *Fermiego*, interpretowali i odtwarzali teoretycznie widmo w podczerwieni kryształów imidazolu. Porównując widma podczerwone imidazolu uzyskane teoretycznie, w oparciu o teorię *silnego sprzężenia*, z widmami eksperymentalnymi zauważyli, że w układzie tym rezonans *Fermiego* odgrywa drugorzędną rolę. Idea rezonansu *Fermiego* nie pozwalała na wyjaśnienie podstawowych własności spektralnych uzyskiwanych eksperymentalnie widm w podczerwieni, a jedynie tłumaczyła modyfikacje kształtu widm tj. rozszczepienie pewnych linii spektralnych. Podobne wnioski potwierdzające fakt, iż rola przypisywana omawianemu rozszczepieniu częstości drgań była zbyt duża można sformułować analizując prace *Wójcika* [225] oraz *Ratajczaka* i *Yaremko*

[226-229]. Pomimo drugoplanowego znaczenia omawianej koncepcji przy opisie widm oscylacyjnych uwzględniana jest ona do dziś, nawet w nowych teoriach wiązań wodorowych, tj. teorii *relaksacyjnej* Henri-Rousseau i Blaise'a z 1999 roku [230-236]. W podejściu tym rezonans *Fermiego* jest jednym ze składowych mechanizmów decydujących, wprowadzie w stosunkowo małym stopniu, o strukturze pasm protonowych drgań rozciągających.

Koncepcja rezonansu *Fermiego* została włączona w formalizm większości jakościowych oraz ilościowych teorii widm podczerwonych wiązania wodorowego. Liczne próby zastosowania tego podejścia teoretycznego do prostych układów molekularnych pokazały, że uwzględnienie omawianego zjawiska przy interpretacji widm oscylacyjnych większości związanych wodorowo układów molekularnych nie znajduje uzasadnienia. Należy wspomnieć jednak, że istnieją przypadki agregatów wiązań wodorowych, w których konieczne jest uwzględnienie rezonansu *Fermiego*, np. kwas salicylowy - rezonans obejmuje drganie rozciągające  $\nu_{\text{O-H}}$  międzycząsteczkowego wiązania wodorowego i drganie zginające wewnątrzcząsteczkowego wiązania  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  [237-239]). Idea rezonansu *Fermiego* była i jest koncepcją poniekąd wspomagającą i uzupełniającą inne podejścia teoretyczne, szczególnie użyteczną w przypadku braku danych eksperymentalnych lub w sytuacji niezrozumienia obserwowanych na widmach w podczerwieni efektów spektralnych. Nie jest to bowiem mechanizm, który potrafiłby w pełni wyjaśnić charakter uzyskiwanych eksperymentalnie widm i którego uwzględnienie jest koniecznością. Omawiane zjawisko może jedynie odpowiadać za stosunkowo mało istotne modyfikacje kształtu widma związane z rozszczepieniem pewnych linii spektralnych. W oparciu o koncepcję rezonansu *Fermiego* nie jesteśmy także w stanie przewidzieć, ani w pełni odtworzyć kształtu pasm  $\nu_{\text{X-H}}$  i  $\nu_{\text{X-D}}$  czy też wytłumaczyć efektów spektralnych, związanych z izotopowym rozcieńczeniem próbek deuterem oraz różnic we własnościach polaryzacyjnych składowych pasm  $\nu_{\text{X-H}}$  i  $\nu_{\text{X-D}}$ . Nowsze, bardziej wysublimowane opisy teoretyczne zmierzają raczej do odtworzenia dubletu *Fermiego* przez dobór odpowiednich potencjałów, mniejszą wagę przywiązując do parametrów użytecznych w badaniach eksperymentalnych. Do dnia dzisiejszego brak jest również podstaw teoretycznych pozwalających wskazać proste kryterium obecności rezonansu *Fermiego* [240].

### 2.1.5. Teorie jakościowe widm w podczerwieni - podsumowanie

W powyższym rozdziale zostały zaprezentowane wybrane teorie jakościowe widm podczerwonych wiązania wodorowego cieszące się największą popularnością. Analiza założeń wspomnianych modeli teoretycznych pokazała kolejne etapy rozwoju poglądów na widma podczerwone wiązań wodorowych. Należy zauważyć, że teorie te wraz z upływem lat były weryfikowane przez badania eksperymentalne i z tego też powodu były wielokrotnie krytykowane. Niemniej jednak pewne założenia, zaprezentowane w starszych teoriach, zostały przejęte, zmodyfikowane i stały się podstawą do rozwinięcia teorii ilościowych.

## 2.2. WYBRANE ILOŚCIOWE TEORIE WIDM PODCZERWONYCH WIĄZAŃ WODOROWYCH

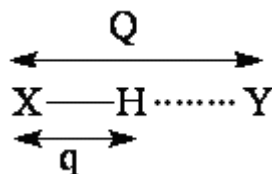
### 2.2.1. Teoria *silnego sprzężenia* [5,157-160,166,224,241-252]

Pierwszą ilościową teorią widm podczerwonych wiązania wodorowego była tzw. teoria *silnego sprzężenia*. Teoria ta została opracowana przez *Marechala* i *Witkowskiego* w 1967r. i w swej pierwotnej wersji odnosiła się do dimeru kwasu octowego, czystego i deuterowanego, w parach [241]. Omawiana teoria pozwalała na interpretację widm podczerwonych zarówno najprostszych, trójatomowych układów  $X-H\cdots Y$  jak i większych asocjatów wiązań wodorowych [157,241].

W teorii *silnego sprzężenia* zakłada się anharmoniczne sprzężenie drgań szybkich,  $\nu_{X-H}$ , i wolnych,  $\nu_{X\cdots Y}$ , w mostku wodorowym, które jest odpowiedzialne za strukturę i szerokość pasma  $\nu_{X-H}$ . Teoria pozwala ilościowo odtworzyć i przewidzieć strukturę subtelną pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$  w widmie podczerwonym wiązania wodorowego, a także szerokość oraz położenie środka ciężkości rozważanych pasm.

#### 2.2.1.1. Opis izolowanego wiązania wodorowego

Generacja widma izolowanego wiązania wodorowego, w ramach teorii *silnego sprzężenia*, zachodzi poprzez anharmoniczne sprzężenie pomiędzy drganiem rozciągającym,  $\nu_{X-H}$ , o wysokiej częstotliwości ( $q$ ) i drganiem rozciągającym mostek wodorowy,  $\nu_{X\cdots Y}$ , o niskiej częstotliwości ( $Q$ ) – **Rys. 2.2.**



**Rys. 2.2.** Model pojedynczego wiązania wodorowego

Hamiltonian dla pojedynczego wiązania wodorowego jest opisany wzorem:

$$H(q,Q) = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2m_H} + U(q,Q) = \frac{P^2}{2M} + h(q,Q) \quad (2.1)$$

gdzie:  $\frac{P^2}{2M}$  – energia kinetyczna jąder,

$\frac{p^2}{2m_H}$  – energia kinetyczna elektronów,

$U(q,Q)$  – energia potencjalna,

$h(q,Q)$  – hamiltonian opisujący drgania rozciągające  $v_{X-H}$ .

Ponieważ częstość protonowego drgania rozciągającego wiązania X–H jest o rząd wielkości większa od częstości drgania rozciągającego mostek wodorowy  $X \cdots Y$  ( $v_{X-H} \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_{X \cdots Y} \sim 150 \text{ cm}^{-1}$ ), dlatego możliwa jest adiabatyczna separacja omawianych ruchów (jakościowo podobna do separacji *Borna-Oppenheimera*). W rezultacie, pełna funkcja falowa hamiltonianu (2.1) opisana jest wzorem:

$$\Psi(q,Q) = \Phi(Q) \Psi_n(q,Q) \quad (2.2)$$

gdzie:  $\Psi(q,Q)$  – pełna funkcja falowa cząsteczki,

$\Phi(Q)$  – funkcja falowa jąder,

$\Psi_n(q,Q)$  – funkcja elektronowa, zależna parametrycznie od położenia ciężkich jąder.

Funkcja  $\Phi(Q)$  jest funkcją własną równania:

$$\left[ \frac{P^2}{2M} + \varepsilon_n(Q) \right] \Phi_n^l(Q) = E_n^l \Phi_n^l(Q) \quad (2.3)$$

gdzie:  $\varepsilon_n(Q)$  – potencjał dla drgania rozciągającego mostek wodorowy,

$n$  – stany energetyczne drgań protonu,

$l$  – poziomy oscylacyjne drgań rozciągających mostka wodorowego  $v_{X \cdots Y}$ .

Funkcja  $\Psi_n(q,Q)$  jest funkcją własną równania:

$$h_I \Psi_n(q,Q) = \varepsilon_n(Q) \Psi_n(q,Q) \quad (2.4)$$

gdzie:  $h_I$  – operator protonowego drgania rozciągającego.

Wyżej zastosowana separacja adiabatyczna jest spełniona dla wiązań wodorowych słabych i średniej mocy dla których słuszne jest zaniedbanie nieadiabatycznych członów w równaniu wibracyjnym.

Wartość własna hamiltonianu (2.1) dla stanu podstawowego protonowego drgania rozciągającego X–H wynosi  $\varepsilon_0(Q)$ , stąd w stanie wzbudzonym drgania rozciągającego  $\varepsilon_1(Q) \neq \varepsilon_0(Q)$ . Różnica pomiędzy wartościami własnymi hamiltonianu protonowego drgania rozciągającego w pierwszym przybliżeniu będzie wynosiła:

$$\varepsilon_1(Q) - \varepsilon_0(Q) = r + b_H Q \quad (2.5)$$

gdzie:  $r$  – wertykalna energia wzbudzenia,

$b_H$  – parametr dystorsji.

Parametr dystorsji jest kluczową wielkością w teorii *silnego sprzężenia* zdefiniowaną w następujący sposób:

$$b_H = \frac{1}{\Omega} \left( \frac{\hbar}{2M\Omega} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\partial \omega}{\partial Q} \right)_0 \quad (2.6)$$

gdzie:  $\Omega$  – częstość kątowna drgania rozciągającego mostek wodorowy  $\nu_{X...Y}$ ,

$\omega$  – częstość kątowna protonowego drgania rozciągającego  $\nu_{X-H}$ ,

$M$  – masa zredukowana dla drgania  $\nu_{X...Y}$ ,

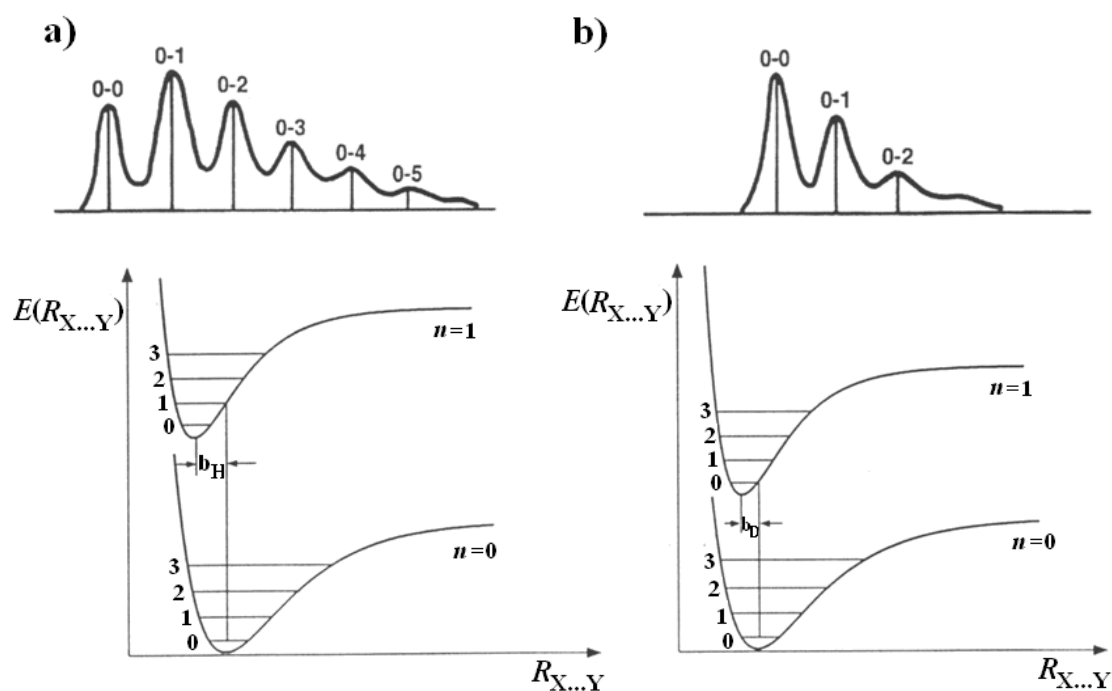
$Q$  – współrzędna normalna drgania rozciągającego mostek wodorowy  $\nu_{X...Y}$ .

Wielkość ta opisuje zmianę położenia równowagi dla drgań o niskiej częstości  $\nu_{X...Y}$ , po wzbudzeniu protonowych drgań rozciągających  $\nu_{X-H}$  o wysokiej częstości. Parametr dystorsji determinuje szerokość połówkową pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$  wiązania wodorowego oraz warunkuje ilość linii i intensywności w obrębie ich konturów (**Rys. 2.3**).

Wymiana izotopowa H/D w mostku wodorowym wpływa na kształt widma wiązania wodorowego, a mianowicie powoduje zwięźnienie pasma  $\nu_{X-H}$ . Teoria *silnego sprzężenia* uwzględnia efekty izotopowe H/D w widmie wiązania wodorowego poprzez parametr dystorsji,  $b_H$ , który zależy od masy izotopu wodoru drgającego w wiązaniu wodorowym. Zamiana wodoru na deuter ( $m_D = 2m_H$ ) powoduje zmianę wartości parametru  $b_H$  w relacji:

$$b_D = \frac{b_H}{\sqrt{2}} \quad (2.7)$$

Analizując kształt widma, ilość i intensywność linii spektralnych w obrębie pasma  $\nu_{X-H}$  pojedynczego wiązania wodorowego można zauważyć jego podobieństwo z widmem elektronowo-oscylacyjnym, w świetle widzialnym i nadfiolecie. Rozkład intensywności pasma protonowego drgania rozciągającego,  $\nu_{X-H}$ , jest jakościowo zbliżony do progresji oscylacyjnej *Francka-Condon* obserwowanej w widmach elektronowych w spektroskopii UV. Podobieństwo omawianych widm ujawnia się także we fragmentach cząsteczek odpowiedzialnych za ich generację, a mianowicie termin grupy chromoforowej spektroskopii elektronowej jest podobny do pojęcia grup, dających częstości charakterystyczne w widmach podczerwieni. Podobnie jak oscylacyjne częstości charakterystyczne, częstości przejść elektronowych dla chromoforów można traktować jako parametry przenaszalne z cząsteczki do cząsteczki. Drgania rozciągające wiązania X–H można więc porównać z ruchem elektronów grup chromoforowych, zaś drgania rozciągające mostek wodorowy są podobne do ruchu jąder atomowych.



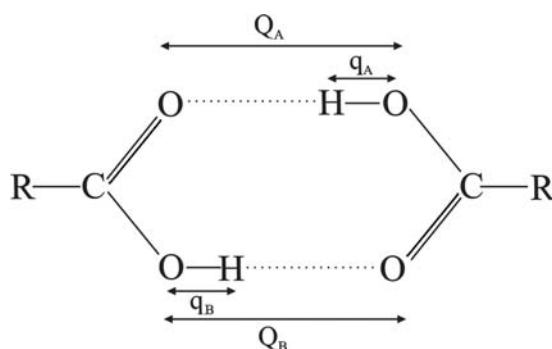
**Rys. 2.3.** Schemat przejść energetycznych pomiędzy poziomami oscylacyjnymi oraz kształt struktury subtelnej pasma (wg 5):

- a** – generowanie pasma  $\nu_{X-H}$ ,
- b** – generowanie pasma  $\nu_{X-D}$ .



### 2.2.1.2. Teoria silnego sprzężenia dla dimerów wiązań wodorowych

W przyrodzie najczęściej mamy do czynienia z układami sprzężonych ze sobą wiązań wodorowych, dlatego model izolowanego wiązania wodorowego jest zbyt prostym związanym wodorowo ugrupowaniem atomów. Modelem znajdującym odzwierciedlenie w rzeczywistości jest płaski, cykliczny dimer wiązań wodorowych przedstawiony na **Rys. 2.4**. Współrzędne protonowych drgań rozciągających oznaczono symbolami  $q_A$  i  $q_B$ , natomiast współrzędne drgań rozciągających mostek wodorowy opisano poprzez  $Q_A$  i  $Q_B$ .



**Rys. 2.4.** Model wodorowo związanego dimeru kwasu karboksylowego

Dimer kwasu karboksylowego zawiera dwa równocenne wiązania wodorowe, pomiędzy którymi występują oddziaływania. Stąd pełny hamiltonian omawianego układu jest sumą hamiltonianów każdego, pojedynczego wiązania wodorowego, powiększoną o człon związany z oddziaływaniem pomiędzy tymi dwoma wiązaniami wodorowymi i ma on postać:

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + V_{AB} \quad (2.8)$$

gdzie:  $\hat{H}_A$ ,  $\hat{H}_B$  – hamiltoniany wiązań wodorowych A i B dimeru,

$V_{AB}$  – operator energii oddziaływania pomiędzy połówkami dimeru.

Zakładając separację adiabatyczną drgań rozciągających,  $\nu_{X-H}$ , o wysokiej częstotliwości i drgań rozciągających,  $\nu_{X...Y}$ , o niskiej częstotliwości, pełną funkcję falową hamiltonianu (2.8) dla dimeru znajdującego się w stanie podstawowym można przedstawić w postaci iloczynu:

$$\Psi_0^n(q, Q) = \Phi_0^A(q_A, Q_A) \Phi_0^B(q_B, Q_B) \chi_0^n(Q_A, Q_B) \quad (2.9)$$

przy czym:

$$\chi_0^n(Q_A, Q_B) = \chi_0^A(Q_A) \chi_0^B(Q_B) \quad (2.10)$$

Funkcje  $\Psi_A$  i  $\Psi_B$  są funkcjami własnymi poniższych równań:

$$[\hat{H}_A + \hat{V}_A(q_A; Q_A)] \Psi_A = \varepsilon_A(Q_A) \Psi_A \quad (2.11)$$

$$[\hat{H}_B + \hat{V}_B(q_B; Q_B)] \Psi_B = \varepsilon_B(Q_B) \Psi_B \quad (2.12)$$

Wzbudzenie jednego z protonowych drgań rozciągających w jednej z połówek dimeru nie pozwala na stosowanie separacji adiabatycznej. Obecność jednego z wiązań wodorowych na pierwszym wzbudzonym poziomie vibracyjnym drgania protonowego pociąga za sobą wzbudzenie drgania drugiego wiązania wodorowego. W wyniku tego, całkowita funkcja falowa jest rozdzielona na dwie składowe tj. pełnosymetryczną i niepełnosymetryczną:

$$\Psi_{\pm}^n = \chi_{1\pm}^n(Q_A, Q_B) \Psi_1^A(q_A, Q_A) \Psi_0^B(q_B, Q_B) \pm R_2 \chi_{1\pm}^n(Q_A, Q_B) \Psi_0^A(q_A, Q_A) \Psi_1^B(q_B, Q_B) \quad (2.13)$$

gdzie:  $I$  – operator inwersji względem którego funkcje  $\Psi_+^n$  i  $\Psi_-^n$  wykazują symetrię lub antysymetrię. Operator energii określający funkcje  $\chi_{1+}^n$  i  $\chi_{1-}^n$  ma postać:

$$H^{\pm} = H_0 + \hbar\Omega(b_H Q_A \pm C_0 I) + \hbar\omega_H \quad (2.14)$$

gdzie:  $H_0$  – hamiltonian vibracyjnego stanu podstawowego,

$C_0$  – całka oddziaływania rezonansowego w stanie wzbudzonym ruchu protonowego, pomiędzy drganiami protonów zachodzącymi w obydwu połówkach dimeru,

$b_H$  – parametr dystorsji.

Teoria *silnego sprzężenia* odniosła istotne sukcesy w opisie widm izolowanych wiązań wodorowych, dimerów wiązań wodorowych, ale także pozwoliła jakościowo odtworzyć widma bardziej złożonych agregatów molekularnych posiadających kilka oddziałujących ze sobą wiązań wodorowych [5,157-160,166,241-246]. Teoria ta została pierwotnie opracowana dla układów wiązań wodorowych (kwasów karboksylowych) występujących w stanie gazowym [157-160,166,245,246] oraz w kryształach [157,247,248]. Z roku na rok teoria ta ulegała kolejnym modyfikacjom, powiększał się jej zakres stosowania a szczególną zasługę w rozwój tej teorii wniosły prace *Wójcika* [246-250] i *Flakusa* [251,252]. Obecnie teoria *silnego sprzężenia*, po modyfikacji uwzględniającej liczne nowo odkryte efekty spektralne, może być zastosowana do układów posiadających również większą liczbę wiązań wodorowych np. łańcuchy (kwas mrówkowy, 3 i 4-pirydynaldoksym), trimery (4-bromopirazol) czy też tetramery wiązań wodorowych (7-azaindol).

Należy wspomnieć, że teoria *silnego sprzężenia* jest bardzo „elastyczna”, gdyż uwzględnia dodatkowe zjawiska mające wpływ na generację widm wiązania wodorowego, tj.: efekt *tunelowania protonu*, *sprzężenie ekscytonowe* czy też rezonans *Fermiego*. W oparciu

o tę koncepcję można teoretycznie przewidywać wpływ zastąpienia izotopów wodoru deuteronami w mostku wodorowym na strukturę pasma protonowego drgania rozciągającego,  $\nu_{X-D}$  w stosunku do struktury pasma  $\nu_{X-H}$ .

### 2.2.2. Stochastyczna teoria *Bratoża* [223,253]

Stochastyczna teoria *Bratoża*, zaprezentowana w 1974 roku, pozwala na symulację kształtów pasm protonowych drgań rozciągających,  $\nu_{O-H}$ , w widmach podczerwonych substancji rozpuszczonych w niepolarnych rozpuszczalnikach. Teoria ta oddzielnie traktuje wiązania wodorowe o słabej i średniej mocy. Dla słabych wiązań wodorowych pasmo  $\nu_{X-H}$  ma kształt silnie asymetrycznej, zniekształconej funkcji *Gaussa* wynikającej z anharmonicznego sprzężenia pomiędzy protonowymi drganiami rozciągającymi o wysokiej częstotliwości,  $\nu_{X-H}$ , a drganiami rozciągającymi mostek wodorowy,  $\nu_{X...Y}$ , o niskiej częstotliwości. Według stochastycznej teorii *Bratoża*, kształt pasma  $\nu_{X-H}$  dla wiązań wodorowych o średniej mocy ma postać *funkcji Gaussa* poprzecinanej przez szereg węższych lub szerszych *okien Evansa* (*Evans holes*). W tym wypadku za mechanizm kształtowania pasma są odpowiedzialne dwa czynniki. Pierwszym czynnikiem, podobnie jak dla słabych wiązań wodorowych, jest anharmoniczne sprzężenie pomiędzy drganiami rozciągającymi,  $\nu_{X-H}$ , o wysokiej częstotliwości i drganiami  $\nu_{X...Y}$  o niskiej częstotliwości, które jest odpowiedzialne za kontur pasma i dodatkowe jego poszerzenie. Drugim czynnikiem współdecydującym o kształcie pasma  $\nu_{X-H}$  jest rezonans *Fermiego* pomiędzy stanami obejmującymi drgania rozciągające  $\nu_{X-H}$  i innymi drganiami wewnętrznymi, wynikiem którego jest struktura subtelna oraz generacja *okien Evansa*.

W 1982 roku *Bratoż* wspólnie z *Ratajczakiem* zastosowali wyżej opisaną teorię stochastyczną do opisu kształtów pasm protonowych drgań rozciągających silnych wiązań wodorowych w nieuporządkowanej fazie skondensowanej. W teorii dotyczącej wiązań wodorowych o dużej mocy rozpatrywano oddzielnie przypadki silnie asymetrycznych, silnie symetrycznych oraz niemalże symetrycznych wiązań wodorowych. Założono, że kształty pasm w podczerwieni omawianych wiązań wodorowych są generowane przez trzy istotne mechanizmy: anharmoniczne sprzężenie pomiędzy protonowymi drganiami rozciągającymi a drganiami rozciągającymi mostek wodorowy, rezonans *Fermiego* pomiędzy różnymi pojedynczo i podwójnie wzbudzonymi stanami harmonicznymi zaburzającymi wiązania wodorowe oraz anharmonizm samych protonowych drgań rozciągających.

Stochastyczna teoria *Bratoża* rozważała również wpływ temperatury na kształt pasma  $\nu_{X-H}$  oraz wpływ podstawienia protu deuterem na położenie pasma i jego intensywność integralną, zarówno w wiązaniach o słabej jak i dużej mocy. Według omawianej teorii, obniżeniu temperatury towarzyszyło zwięźenie pasma  $\nu_{X-H}$ , przy zachowaniu niezmienności jego struktury subtelnej. Z wymianą izotopową H/D wiązało się natomiast przesunięcie pasma  $\nu_{X-H}$  w kierunku niższych częstości oraz zmniejszenie jego szerokości połówkowej.

### 2.2.3. Teoria *Romanowskiego* i *Sobczyka* [254-256]

W 1976r. został opracowany kolejny, półempiryczny stochastyczny model wiązania wodorowego dla kompleksów symetrycznych, czyli kompleksów posiadających symetryczne wiązanie wodorowe. Model *Romanowskiego* i *Sobczyka* zakładał, że drgania wewnętrzne atomów w molekułach protodonora i protoakceptora są skwantowane, natomiast drgania zewnętrzne układu, czyli drgania rozciągające i zginające mostek wodorowy mają charakter stochastyczny. Zakładano również, że drgania mostka wodorowego zmieniają kształt krzywej energii potencjalnej protonu przez co następuje zmiana częstości przejść wibracyjnych protonu.

W oparciu o model stochastyczny przeprowadzono obliczenia teoretyczne rozkładu intensywności w pasmach  $\nu_{X-H}$  dla kompleksów symetrycznych o różnej długości wiązania wodorowego, co pozwoliło na śledzenie ewolucji widm tych układów wraz ze zmianą energii tego wiązania (od słabych do silnych wiązań wodorowych). Podczas obliczeń brano pod uwagę funkcję energii potencjalnej z pojedynczym lub podwójnym minimum dla ruchu protonowego w mostku wodorowym. Zauważono, że dla układów charakteryzujących się mostkami wodorowymi o znacznej długości (przede wszystkim dla wolnych grup O–H) pasmo  $\nu_{O-H}$  jest wąskie i raczej symetryczne. Zmniejszanie się odległości pomiędzy atomami mostka wodorowego  $O\cdots O$  powodowało poszerzanie się i rosnącą asymetryczność pasma protonowego drgania rozciągającego.

Model ten uwzględniał wpływ podstawienia wodoru deuterem na kształt widm wiązania wodorowego. Zauważono bowiem, że stosunek częstości pasm  $\nu_{O-H}/\nu_{O-D}$  maleje wraz ze zmniejszaniem się odległości pomiędzy atomami mostka wodorowego  $O\cdots O$ . Zastąpieniu izotopów wodoru deuteronami w mostku wodorowym towarzyszyła także zmiana długości mostka wodorowego oraz zmiana kształtu krzywej potencjalnej. *Romanowski*

i *Sobczyk* znaleźli również półempiryczną zależność pomiędzy zmianą długości wiązania  $O\cdots O$  a krzywą energii potencjalnej i absorpcją w podczerwieni.

Autorzy tego modelu teoretycznego rozważali także wpływ temperatury na kształt widma wiązania wodorowego polegający na przesunięciu pasma  $\nu_{X-H}$  w kierunku niższych częstotliwości oraz obniżeniu szerokości połówkowej omawianego pasma wraz z obniżaniem temperatury. Według *Romanowskiego* i *Sobczyka* głównym czynnikiem odpowiedzialnym za tego rodzaju efekty spektralne jest obniżenie średniej długości mostka wodorowego, towarzyszące obniżaniu temperatury w przypadku słabych wiązań wodorowych opisywanych asymetryczną krzywą energii potencjalnej. Jeśli chodzi o symetryczne wiązania wodorowe, o średniej sile, to przyczyną występowania efektu temperaturowego wydaje się być populacyjna zmiana rozszczepienia poziomów tunelowania [253].

Należy zauważyć, że model ten miał ograniczone zastosowanie, gdyż pozwalał jedynie na opis widm układów złożonych z monomerycznych wiązań wodorowych, natomiast nie dało się go rozwinąć na bardziej skomplikowane układy, choćby dimery wiązań wodorowych.

#### 2.2.4. Teoria *Robertsona* i *Yarwooda* [257-259]

Teorie, *fluktuacyjna* oraz *predysocjacji*, miały zastosowanie tylko do opisu izolowanych wiązań wodorowych. Od dawna jednakże jednym z najbardziej interesujących aspektów wiązań wodorowych była ich dynamika, stąd istniała konieczność skonstruowania bardziej złożonych teorii opisujących wiązania wodorowe uwzględniających dodatkowe efekty tj. anharmonizm drgań, rezonans *Fermiego*, czy też uwzględniających wpływ otoczenia chemicznego na właściwości rozważanej cząsteczki. Pierwszymi, którzy zaprezentowali nowe podejście do opisu mechanizmu generowania widm podczerwonych w roztworze w roku 1975 byli *Robertson* i *Yarwood* [257]. W 1978 roku [258,259] wspomniani autorzy przedstawili pełną teorię tłumaczącą rozmycie i poszerzenie pasma protonowego drgania rozciągającego,  $\nu_{X-H}$ , w widmach podczerwonych układów z wiązaniem wodorowym w środowisku niepolarnych rozpuszczalników. W tym podejściu teoretycznym głównym mechanizmem, odpowiedzialnym za wyżej wspomniane efekty spektralne, była relaksacja fazowa protonowego drgania rozciągającego,  $\nu_{X-H}$ , zachodząca poprzez sprzężenie pomiędzy drganiem,  $\nu_{X-H}$ , a drganiem rozciągającym mostek wodorowy,  $\nu_{X\cdots Y}$ . Drugim czynnikiem odpowiedzialnym za wspomnianą relaksację fazową było sprzężenie między

fluktuacjami lokalnego pola elektrycznego i momentem dipolowym układu  $X-H\cdots Y$ . Konsekwencją fluktuacji w polu elektrycznym, według autorów, było poszerzenie widma w podczerwieni. Zauważono, że im większa była szybkość tworzenia wiązań wodorowych, tym udział powyższego mechanizmu był większy, co przekładało się na zwiększenie szerokości rozważanego pasma. W tym modelu teoretycznym, mostek wiązania wodorowego  $X\cdots Y$  rozważano jako oscylator *Browna*, spełniający równanie *Langevina*.

Podjęcie teoretyczne *Robertsona* i *Yarwooda* miało z powodzeniem zastosowanie do opisu efektów spektralnych widm w podczerwieni układów zawierających słabe wiązania wodorowe, występujących w środowisku rozpuszczalników niepolarnych. Model ten pozwalał na symulacje widma w podczerwieni metodą analizy funkcji autokorelacji momentu dipolowego. Ponadto teoria ta umożliwia przewidywanie kształtu pasma  $\nu_{X-H}$  w zależności od rodzaju rozpuszczalnika, od temperatury a także pozwalała na symulacje widma zdeuterowanych układów wiązań wodorowych, występujących w inertnym rozpuszczalniku.

### 2.2.5. Teoria *Abramczyk* [260-263]

Kolejną teorią pozwalającą na odtworzenie kształtu pasm protonowych drgań rozciągających,  $\nu_{X-H}$ , w widmach podczerwonych układów związanych wodorowo znajdujących się w środowisku rozpuszczalników obojętnych jest teoria *Abramczyk* z 1985 roku [260-263]. W tym podejściu uważa się, że za kształtowanie pasma jest odpowiedzialne sprzężenie pomiędzy protonowym drganiem rozciągającym,  $\nu_{X-H}$ , a drganiem rozciągającym mostek wodorowy,  $\nu_{X\cdots Y}$ . O wielkości sprzężenia pomiędzy takimi dwoma oscylatorami decyduje pośrednio „kąpiel termiczna rozpuszczalnika”, która wpływa na stałą siłową drgania rozciągającego  $\nu_{X-H}$ , o wysokiej częstotliwości. Drganie o niskiej częstotliwości jest natomiast w bliskim kontakcie energetycznym z ruchami *Browna* molekuł rozpuszczalnika, co pozwala na łatwą wymianę energii pomiędzy samym oscylatorem a kąpielą termiczną. Powoduje to relaksację fazową drgania rozciągającego mostek wodorowy,  $\nu_{X\cdots Y}$ , i następnie utratę spójności fazowej drgania protonowego,  $\nu_{X-H}$ . Drugim czynnikiem decydującym o kształcie pasma jest oddziaływanie *dipol-dipolowe* pomiędzy molekularnym momentem dipolowym,  $\mu$ , skierowanym wzdłuż wiązania wodorowego  $X-H$  i zmianą momentu dipolowego,  $\Delta\mu$ , wygenerowaną poprzez utworzenie wiązania wodorowego. To sprzężenie dipolowe może być traktowane jako proces stochastyczny z powodu ruchów cieplnych molekuł tworzących wiązanie wodorowe. Im większa jest wartość stałej sprzężenia *dipol-dipolowego*, tym

ważniejszy jest mechanizm relaksacji fazowej. Zauważono, że istnieje korelacja pomiędzy szerokością pasma protonowego drgania rozciągającego,  $\nu_{X-H}$ , a siłą oddziaływań *dipol-dipolowych* w układach wiązań wodorowych. Model ten nie uwzględnia oddziaływań wyższego rzędu, np. *dipolowo-kwadrupolowych*, pomimo, że są ogrywają one pewną rolę w układach wiązań wodorowych, a także zaniedbuje anharmonizm drgań rozciągających,  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X...Y}$  oraz rezonans *Fermiego*.

Obydwa wspomniane modele, *Robertsona* i *Yarwooda* oraz *Abramczyk*, stosują się do układów słabych wiązań wodorowych, stąd też modele te zaliczamy do teorii tzw. *słabego sprzężenia*. W modelach tych słabe sprzężenie układów wiązań wodorowych z kąpielą termiczną jest opisywane w oparciu o teorię perturbacyjną. W układach o średnio silnych oraz silnych wiązaniach wodorowych oddziaływania są na tyle silne, że relaksacja fazowa nie może być tłumaczona teorią perturbacyjną.

## 2.2.6. Teoria relaksacyjna [230-236,264-267]

„Najmłodsza”, ilościową teorią umożliwiającą interpretację oraz odtworzenie widm w podczerwieni wiązania wodorowego jest teoria *relaksacyjna*. Teoria ta została opracowana przez *Henri-Rousseau* i *Blaise’a*, z Uniwersytetu w Perpignan we Francji, stosunkowo niedawno tj. w 1999 roku i jest poddawana ciągłej modyfikacji [230-236,264-267]. Fundamentem omawianego modelu teoretycznego jest teoria *silnego sprzężenia*, stąd u podstaw omawianej teorii leży silne anharmoniczne sprzężenie pomiędzy wysoko-energetycznymi protonowymi drganiami rozciągającymi,  $\nu_{X-H}$ , i drganiami rozciągającymi mostek wodorowy,  $\nu_{X...Y}$ , o niskiej częstotliwości.

Teoria *relaksacyjna* bazuje na założeniach teorii *liniowej odpowiedzi* (*Linear Response Theory*), która zakłada, że zależne od czasu pole elektryczne jest słabe, stąd oddziaływanie pola elektrycznego z drganiami rozciągającymi jest traktowane jako zaburzenie pierwszego rzędu. W ramach tej teorii gęstość widmową protonowych drgań rozciągających,  $I(\omega)$ , uzyskuje się poprzez transformację *Fouriera* funkcji autokorelacji operatora momentu dipolowego szybkich drgań rozciągających, tj.:

$$I(\omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} G(t)e^{-i\omega t} dt = 2\text{Re} \int_0^{+\infty} G(t)e^{-i\omega t} dt \quad (2.15)$$

Funkcja autokorelacji operatora momentu dipolowego,  $G(t)$ , ma postać:

$$G(t) \propto \text{tr}\{\hat{\rho}(0)\hat{\mu}(0)\hat{\mu}(t)\} \quad (2.16)$$

gdzie:  $\hat{\rho}(0)$  – operator gęstości w stanie równowagi Boltzmannowskiej,  $\hat{\mu}(0)$  – operator momentu dipolowego w stanie początkowym oraz  $\hat{\mu}(t)$  – operator momentu dipolowego w czasie  $t$ .

Operator momentu dipolowego  $\hat{\mu}(t)$  jest wyrażeniem przyjmującym postać:

$$\hat{\mu}(t) \propto \exp\left\{-i \frac{\hat{H}_{Tot} t}{\hbar}\right\} \hat{\mu}(0) \exp\left\{i \frac{\hat{H}_{Tot} t}{\hbar}\right\} \quad (2.17)$$

gdzie:  $\hat{H}_{Tot}$  oznacza pełny hamiltonian wodorowo związanego układu molekularnego.

Tak więc, aby obliczyć gęstość widmową protonowych drgań rozciągających należy skonstruować, a następnie dokonać diagonalizacji, pełnego hamiltonianu związanego wodorowo układu molekularnego poddawanego analizie numerycznej.

Należy zauważyć, że teoria *relaksacyjna* jest pierwszym modelem teoretycznym, który uwzględnia sprzężenie pomiędzy drganiami mostków wodorowych a otoczeniem, tzw. „kąpielą termiczną”. Wielkością, która opisuje wpływ otaczającego wiązania wodorowe środowiska na kształt struktury subtelnej pasm protonowych drgań rozciągających jest współczynnik tłumienia,  $\gamma$ , odpowiednio dla drgania szybkiego i drgania wolnego. Wyróżnia się dwa mechanizmy tłumienia:

- tłumienie bezpośrednie („*direct damping*”) – polegające na bezpośrednim przekazie do otoczenia energii wzbudzenia drgania protonowego o wysokiej częstotliwości podczas relaksacji;
- tłumienie pośrednie („*indirect damping*”) – w którym następuje przekazanie energii wzbudzenia szybkiego drgania protonowego podczas relaksacji poprzez silnie sprzężone z nim anharmonicznie drgania o niskiej częstotliwości do otoczenia.

Obydwa rodzaje tłumienia wpływają na własności spektralne pasma protonowego drgania rozciągającego,  $\nu_{X-H}$ . Tłumienie bezpośrednie decyduje o szerokości pasma, podczas gdy tłumienie pośrednie wpływa na strukturę subtelną. Autorzy zauważyli, że w miarę wzrostu wartości współczynnika tłumienia bezpośredniego, pasmo  $\nu_{X-H}$  ma coraz bardziej rozmytą strukturę. A zatem jedynie dla niewielkich wartości współczynników tłumienia bezpośredniego struktura subtelna pasma  $\nu_{X-H}$  jest dobrze wykształcona. Obserwuje się także zwięźenie pasma przejawiające się stopniowym obniżaniem końców pasma  $\nu_{X-H}$  po stronie niskiej i wysokiej częstotliwości w sytuacji, gdy tłumienie pośrednie rośnie przy stałym tłumieniu bezpośrednim.



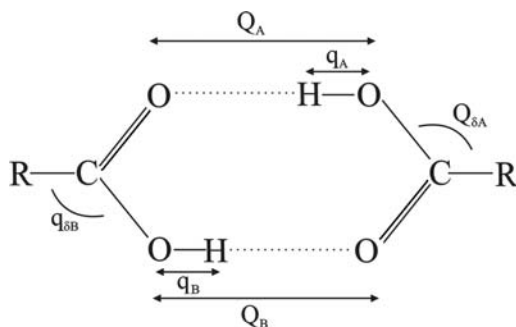
Funkcja autokorelacji operatora momentu dipolowego,  $G(t)$ , uwzględnia zarówno: anharmoniczne sprzężenie pomiędzy szybkimi,  $\nu_{X-H}$ , i wolnymi,  $\nu_{X\cdots Y}$ , drganiami rozciągającymi; rezonans *Fermiego*, między pierwszym stanem wzbudzonym drgania szybkiego a drganiem zginającym; *sprężenie Davydowa*, pomiędzy dwoma rezonansowymi stanami wzbudzonymi szybkich drgań rozciągających; a także tłumienie drgań rozciągających mostek wodorowy o wysokiej częstotliwości oraz tłumienie drgań zginających. W rezultacie transformacja *Fouriera* funkcji autokorelacji operatora momentu dipolowego jest funkcją aż dziewięciu parametrów:

1.  $\omega_0$ , częstościątowej drgania szybkiego,
2.  $\omega_\infty$ , częstościątowej drgania wolnego,
3.  $\Delta$ , częstościątowej drgania zginającego,
4.  $\alpha_0$ , sprzężenia anharmonicznego drgania szybkiego i wolnego,
5.  $V_0$ , parametru sprzężenia Davydowa,
6.  $L$ , parametru sprzężenia *Fermiego*,
7.  $\gamma$ , współczynnika tłumienia drgania szybkiego,
8.  $\gamma_\delta$ , współczynnika tłumienia drgania zginającego,
9.  $T$ , temperatury bezwzględnej ośrodka.

A zatem do przeprowadzenia obliczeń numerycznych wymagana jest znajomość niezwykle dużej ilości danych, skutkiem czego teoria relaksacyjna ma złożony formalizm matematyczny, a uzyskane wyniki obliczeń modelowych są trudne w interpretacji. Należy zauważyć także, że omawiany model teoretyczny bierze pod uwagę:

- teorię *silnego sprzężenia*, na podstawie której częstość kątowna protonowego drgania rozciągającego,  $\nu_{X-H}$ , zależy liniowo od współrzędnej mostka wodorowego,
- przybliżenie adiabatyczne, co pozwala na separację protonowych drgań rozciągających,  $\nu_{X-H}$ , o wysokiej częstości od drgań rozciągających mostek wodorowy,  $\nu_{X\cdots Y}$ , o częstości niskiej,
- sprzężenie *Davydowa*, pomiędzy dwoma rezonansowymi stanami wzbudzonymi drgań o wysokiej częstości.

Motywy strukturalnym opisywanym w ramach teorii *relaksacyjnej* jest centrosymetryczny dimer wiązań wodorowych (**Rys. 2.5**). „W duchu” przybliżenia *Borna-Oppenheimera* dla modelu cyklicznego dimeru wyróżnia się aż sześć drgań wibracyjnych tj:  $q_A$ ,  $q_B$  – dwa protonowe drgania rozciągające o wysokiej częstości,  $Q_A$ ,  $Q_B$  – dwa drgania rozciągające mostek wodorowy o niskiej częstości i  $q_{\delta 1}$ ,  $q_{\delta 2}$  - dwa drgania zginające.



**Rys. 2.5.** Sześć możliwych drgań wibracyjnych w centrosymetrycznym dimerze wg teorii relaksacyjnej [wg 236]

Przybliżenie adiabatyczne prowadzi do opisu każdego ruchu poprzez efektywne Hamiltoniany mostka wiązania wodorowego. Dla pojedynczego wiązania wodorowego ten efektywny Hamiltonian jest albo oscylatorem harmonicznym, jeśli drganie szybkie jest w stanie podstawowym, albo oscylatorem o przesuniętym położeniu równowagi, jeśli drganie szybkie jest wzbudzone. Kiedy jedno z dwóch drgań szybkich jest wzbudzone, wtedy z powodu symetrii centrosymetrycznego dimeru oraz możliwego sprzężenia pomiędzy dwoma zwyrodniałymi stanami wzbudzonymi drgań szybkich, może istnieć oddziaływanie (*sprzężenie Davydowa*) prowadzące do wymiany wzbudzenia pomiędzy dwoma identycznymi częściami dimeru. Oczywiście to oddziaływanie pomiędzy stanami zwyrodniałymi ma naturę nieadiabatyczną, chociaż przybliżenie adiabatyczne prowadzi do rozdzielenia drgań o wysokiej i niskiej częstotliwości.

Teoria *relaksacyjna* znalazła zastosowanie do interpretacji, ale i do symulacji widm eksperymentalnych kilku kwasów karboksylowych, takich jak kwas octowy (w parach), akrylowy i propynowy (w parach i cieczy), adypinowy, glutarowy oraz 1-naftoesowy (w stanie krystalicznym) [236].

Autorzy teorii *relaksacyjnej* pracujący nad rozwojem tego modelu teoretycznego (*Henri-Rousseau* i *Blaise*), postanowili wziąć pod uwagę także inne efekty mające wpływ na kształt pasma protonowego drgania rozciągającego. Rezultatem konsultacji z *Flakusem* jest uwzględnienie w formalizmie tej teorii dla dimeru wiązań wodorowych w sieci krystalicznej mechanizmu wibronowego łamania oscylacyjnych reguł wyboru. Uwzględnienie tego mechanizmu pozwoliło na bardziej dokładne odtworzenie struktury subtelnej pasma drgań rozciągających mostki wodorowe kwasu octowego w fazie gazowej i ciekłej [267]. Mimo bardzo złożonego formalizmu teoria *relaksacyjna* pozwoliła uzyskać wyniki dość miernej jakości w odtworzeniu konturów pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , co najwyżej dimerów wiązań wodorowych.

Rozważając stan krystaliczny trzeba wziąć po uwagę fakt, że w kryształach

molekularnych mechanizmy sprzężeń *ekscytonowych* mają wyższe energie oddziaływań i dominują nad niskoenergetycznymi efektami relaksacyjnymi. Dodatkowo efekty sprzężenia wiązań wodorowych z otoczeniem w takich układach są niewielkie. Pomimo umiarkowanych sukcesów teorii *relaksacyjnej*, metoda ta ma ograniczone zastosowanie do opisu własności spektralnych wiązań wodorowych w uporządkowanej sieci krystalicznej. Znacznie bardziej satysfakcjonujące wyniki dotyczące opisu wiązań wodorowych w kryształach molekularnych, pomimo swej prostoty, daje starszy model *silnego sprzężenia*.

### 2.2.7. Teorie widm podczerwonych wiązań wodorowych – podsumowanie

[166,167,172-183,268-271]

Przegląd modeli teoretycznych, zaprezentowany w obecnym rozdziale niniejszej rozprawy doktorskiej, wskazuje na ogromne zainteresowanie problematyką wiązania wodorowego. Przez ostatnie 40 lat (począwszy od roku 1965, kiedy pojawiła się pierwsza ilościowa teoria mająca na celu wyjaśnienie obserwowanych w widmach w podczerwieni wiązania wodorowego efektów spektralnych, do lat ówczesnych) liczba modeli teoretycznych stosowanych do opisu widm wiązania wodorowego rosła z roku na rok. W tej dysertacji przedstawiono więc tylko te teorie, które dały największy wkład do rozwoju poglądów na naturę, mechanizm generacji i dynamikę wiązania wodorowego, w związku z czym były także najczęściej cytowane w literaturze.

Wspólną fizyczną podstawą wszystkich teorii ilościowych było założenie silnego anharmonizmu pomiędzy drganiami szybkimi,  $\nu_{X-H}$ , i wolnymi,  $\nu_{X...Y}$ . W zależności od wyboru metody za pomocą której rozważano współrzędną drgania wolnego - sposób klasyczny lub kwantowo-mechaniczny, ilościowe modele teoretyczne można podzielić na półklasyczne i kwantowo-mechaniczne. Do pierwszej grupy zalicza się teorie: *Bratoża*, *Robertsona* i *Yarwooda*, *Abramczyk* oraz teorię *relaksacyjną*, natomiast do drugiej grupy zalicza się teorię *silnego sprzężenia*. Należy zauważyć, że we wszystkich tych metodach teoretycznych drganie szybkie jest traktowane kwantowo-mechanicznie.

Drugą klasyfikację podejść teoretycznych można przeprowadzić w oparciu o uwzględnienie/zaniedbanie wpływu otoczenia na widmo w podczerwieni wiązania wodorowego. Stąd teorie: *Bratoża*, *Robertsona* i *Yarwooda*, *Abramczyk* oraz teorię *relaksacyjną* zalicza się do pierwszej grupy (pod uwagę brany jest wpływ otoczenia na widmo), natomiast teorię *silnego sprzężenia* do grupy drugiej. Należy także zauważyć, że

wszystkie przedstawione powyżej podejścia teoretyczne opierają się na przybliżeniu adiabatycznym, a istotę mechanizmu generacji widm podczerwonych wiązań wodorowych widzą jedynie w oddziaływaniach wibracyjnych.

Analizując założenia wspomnianych teorii ilościowych można zauważyć, że prawie wszystkie z nich uwzględniają rezonans *Fermiego* i traktują to oddziaływanie jako jedno z głównych czynników, decydujących o własnościach spektralnych pasm protonowych drgań rozciągających. Z najnowszych badań dotyczących mechanizmu generowania widm podczerwonych układów wiązań wodorowych (przeprowadzonych m.in. w Zakładzie Fizyki Chemicznej UŚ) wynika, że rezonans *Fermiego* jest założeniem dyskusyjnym, gdyż posługując się tym narzędziem nie można wytłumaczyć nowo odkrytych efektów spektralnych w układach wiązań wodorowych, takich jak dozwalanie przejść zabronionych regułami wyboru, czy też efektów związanych z izotopowym rozcieńczeniem próbki deuterem. Rezonans *Fermiego* nie wyjaśnia także efektów spektralnych towarzyszących przejściom fazowym gaz- ciecz- kryształ.

Warto podkreślić, że wszystkie zaprezentowane powyżej podejścia teoretyczne były pierwotnie opracowane dla opisu widm w podczerwieni wodorowo związanych molekuł występujących w fazie gazowej lub ciekłej, a następnie zastosowane dla próbek polikrystalicznych. A zatem teorie te bazowały na prostym, stosunkowo prymitywnym pomiarze eksperymentalnym niosącym ze sobą liczne ograniczenia oraz dostarczającym na ogół fragmentarycznych informacji na temat struktury i dynamiki wiązań wodorowych. Nowe spojrzenie na spektroskopię w podczerwieni wiązania wodorowego oraz nowe koncepcje, wyjaśniające złożony mechanizm generacji wiązania wodorowego, mógł zatem przynieść bardziej zaawansowany eksperyment, a mianowicie pomiar widm w podczerwieni układów monokrystalicznych z użyciem światła spolaryzowanego. Pierwszym, który zauważył możliwości wynikające z pomiarów widm w podczerwieni substancji monokrystalicznych, był świadomy trudności eksperymentalnych i teoretycznych, narzuconych przez stan krystaliczny, i podjął próbę pomiarów wspomnianych widm był *Marechal*. W latach siedemdziesiątych *Marechal* wraz z *Auvertem* przeprowadzili spektroskopowe pomiary kryształów kwasu adypinowego, w temperaturze ciekłego helu, z użyciem światła spolaryzowanego [166,167]. Następnie w latach osiemdziesiątych *Marechal* oraz *Excoffon* zarejestrowali częściowo spolaryzowane widma w podczerwieni kryształów imidazolu, w zakresie temperatur 10-300K [268-270]. Rejestrując, a następnie analizując, efekty temperaturowe i polaryzacyjne dla monokrystalicznych próbek kwasu adypinowego oraz

imidazolu, autorzy zauważyli złożoność struktury pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$ . Z powodu trudności związanych z pomiarem substancji w stanie krystalicznym oraz z interpretacją otrzymanych widm *Marechal* i współpracownicy zrezygnowali z kolejnych pomiarów widm w podczerwieni monokrystalicznych próbek w świetle spolaryzowanym.

Wartym zauważenia jest fakt, że przez kolejne 15 lat nikt nie podjął się kontynuacji tego tematu. Dopiero w latach dziewięćdziesiątych, *Flakus* i współpracownicy podjęli wyzwanie dotyczące pomiarów spolaryzowanych widm w podczerwieni monokryształów asocjatów wiązań wodorowych [172-183,271]. Prowadzone przez tę grupę badawczą pomiary spektroskopowe przyniosły spektakularne wyniki oraz pokazały, że mechanizm generacji wiązania wodorowego jest wysoce złożony i utwierdziły w przekonaniu, że warto badać monokryształy.

### 2.3. TEORIA EKSCYTONOWA [109-110,172-183,248-252,272-308]

Z zaprezentowanego powyżej przeglądu jakościowych oraz ilościowych teorii widm podczerwonych wiązań wodorowych wynika, że zostały one pierwotnie opracowane do opisu kształtów pasm protonowych drgań rozciągających wiązań wodorowych w fazie gazowej oraz ciekłej. Próby ilościowej interpretacji spolaryzowanych widm w podczerwieni próbek monokrystalicznych wymagały zastosowania jednakże zupełnie innego podejścia teoretycznego. Jedyną teorią, dotychczas w pełni opracowaną dla stanu krystalicznego i uwzględniającą związek istniejący pomiędzy symetrią cząsteczki w kryształach i jej własnościami spektralnymi (w widmie elektronowym), była teoria *molekularnych ekscytonów Davydowa* [274,275]. Wobec braku analogicznej teorii wiążącej elementy struktury krystalograficznej analizowanego związku i własności spektralne widm w podczerwieni wiązania wodorowego, *Flakus* [251,272,273] oraz *Wójcik* [248] podjęli próby niejako „mechanicznego” przeniesienia formalizmu teorii *ekscytonowej* ze spektroskopii w świetle widzialnym i nadfiolecie węglowodorów aromatycznych do spektroskopii w podczerwieni wiązań wodorowych w uporządkowanej fazie skondensowanej. Takiemu przystosowaniu teorii *ekscytonowej* do opisu widm w zakresie podczerwieni wiązania wodorowego sprzyjało dodatkowo formalne podobieństwo mechanizmów generowania widm elektronowych i podczerwonych wiązań wodorowych, tzn. w przypadku widm elektronowych sprzężenie obejmowało szybki ruch elektronowy i wolny ruch jąder atomowych, natomiast

w spektroskopii w podczerwieni wiązania wodorowego, poprzez analogię, sprzężenie szybkich drgań protonowych oraz drgań wolnych rozciągających mostek wodorowy.

### 2.3.1. Próby przeniesienia formalizmu teorii *ekscytonowej* do teorii *silnego sprzężenia*

Podstawą adaptacji teorii *ekscytonowej* w spektroskopii w podczerwieni było uwzględnienie istnienia oddziaływań międzymolekularnych w stanach vibracyjnie wzbudzonych, obejmujących wszystkie translacyjnie nierównocenne wiązania wodorowe w komórce elementarnej rozważanego układu molekularnego. Zgodnie z tym założeniem intuicyjnie przyjmowano, że o widmie wiązania wodorowego w podczerwieni powinny decydować najbliżej siebie leżące wiązania wodorowe, pomiędzy którymi istnieją najsilniejsze oddziaływania *ekscytonowe* (model *dipol-dipolowy*) [274,275]. W związku z tym, że bardziej oddalone od siebie wiązania wodorowe oddziałują ze sobą słabiej, to w mniejszym stopniu wpływać one powinny na strukturę subtelną uzyskiwanego widma podczerwonego.

Teoria *ekscytonowa*, pierwotnie rozwinięta dla widm elektronowych kryształów molekularnych, od lat 60-tych ubiegłego stulecia była przystosowywana do opisu widm podczerwonych wiązań wodorowych [248,276]. U podstaw omawianej teorii leży koncepcja istnienia *ekscytonów* oraz teoria grup, odnosząca się do symetrii kryształu i cząsteczki. Pojęcie *ekscyton* oznaczające „wędrujący pakiet wzbudzenia” wprowadzone zostało w 1931 roku przez *Frenkla* dla opisu degradacji energii pochodzącej z zaabsorbowanego fotonu w ciepło [277]. *Frenkel* spostrzegł, że wynikiem oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach molekularnych jest zlokalizowane w jednym miejscu sieci krystalicznej wzbudzenie, które następnie migruje obejmując swym zasięgiem pozostałe cząsteczki w sąsiednich położeniach.

Problematyka oddziaływań *ekscytonowych* w kryształach molekularnych była intensywnie studiowana przez *Davydowa*, który zaprezentował w 1948 roku teorię *ekscytonową* [274]. Punktem wyjścia do teoretycznej analizy przejść elektronowych w kryształach molekularnych była teoria grup. *Davydow* zauważył, że funkcje falowe stanów stacjonarnych cząsteczki w kryształach odnoszą się do różnych nieprzywiedlnych reprezentacji grupy symetrii lokalnej. Na skutek kolektywnych efektów związanych z prawidłowym ułożeniem cząsteczek w sieci krystalicznej przyjęto, że grupa symetrii lokalnej różni się od grupy symetrii izolowanej cząsteczki. Stąd o własnościach geometrycznych cząsteczki

w kryształach decyduje symetria miejsca zajmowanego przez tę cząsteczkę, przy czym grupa symetrii lokalnej stanowi podgrupę grupy symetrii izolowanej cząsteczki. Stosowanie teorii grup w studiowaniu stanów ekscytonowych w kryształach molekularnych wymagało także uwzględnienia wszystkich elementów symetrii kryształu, czyli grupy przestrzennej. Wiadomo, że każda grupa przestrzenna ma inwariantną podgrupę translacji utworzoną przez wszystkie wektory sieci krystalicznej tj.:  $n = \sum_i n_i a_i$ , a zbiór wszystkich elementów symetrii przeprowadzający każdy kierunek w kryształach w równoważny, tworzy grupę punktową kryształu. Ponadto przyjmuje się, że grupa punktowa symetrii kryształu jest izomorficzna z tzw. *faktor-grupą* zbudowaną na inwariantnej podgrupie prymitywnych translacji. Opierając się na tych założeniach *Davydow* dowiódł, że każdy stan grupy lokalnej rozszczepia się na tyle stanów *faktor-grupy*, ile razy dana nieprzywiedlna reprezentacja grupy lokalnej zawiera się w różnych reprezentacjach *faktor-grupy*. W rezultacie o ilości i symetrii pasm *ekscytonowych* decyduje symetria lokalna kryształu jak i symetria punktowa. *Davydow* zastosował opracowaną przez siebie teorię do opisu widm elektronowych kryształów wybranych węglowodorów aromatycznych, np. benzenu, naftalenu, antracenu i naftacenu [274,278].

Począwszy od lat 60-tych ubiegłego stulecia podjęte zostały próby przeniesienia formalizmu teorii *ekscytonowej*, opracowanej na użytek widm elektronowych kryształów molekularnych do opisu widm elektronowo-oscylacyjnych. W 1960 roku *Witkowski* wraz z *Moffitem* studiowali wibracyjną strukturę przejść elektronowych i uwzględnili w teorii *ekscytonowej* drgania molekuł [279]. Następnie *Witkowski* (1961 r.) przeprowadził analizę sprzężenia między ruchem jąder i elektronów w układach dimerowych (tj. dwie cząsteczki etylenowe sprzężone przez rezonansowe oddziaływanie), a następnie uzyskał rozwiązanie podstawowego równania wibronowego dla dwu fizycznie ważnych sytuacji: dla silnego i słabego sprzężenia [280,281]. *Witkowski* zauważył, że z silnym sprzężeniem mamy do czynienia wtedy, gdy rozszczepienie elektronowe jest duże w porównaniu z odległościami linii wibracyjnych, natomiast ze słabym sprzężeniem, gdy jest przeciwnie. Teoria sprzężenia wibronowego dla kryształów molekularnych była intensywnie rozwijana w kolejnych latach przez licznych naukowców, tj. *Goutermana* i wsp. [282-285], *McRae* [286], *Siebranda* [287-289] oraz *Zgierskiego* i wsp. [290-293].

W 1976 roku *Wójcik* wprowadził elementy teorii *ekscytonowej* do opisu widm podczerwonych próbek polikrystalicznych układów molekularnych (tj. 1-metylotymina, uracyl), zawierających w komórce elementarnej cztery mostki wodorowe, ugrupowane w dwa



centrosymetryczne dimery [248,249]. Uwzględniając założenia teorii *ekscytonowej* i modelu *silnego sprzężenia* przyjął istnienie silnego, anharmonicznego sprzężenia obejmującego wysokoenergetyczne drgania protonowe,  $\nu_{X-H}$ , czterech wiązań wodorowych w komórce elementarnej z niskoenergetycznymi drganiami rozciągającymi mostki wodorowe,  $\nu_{X...Y}$ . Do odtworzenia kształtu wspomnianych powyżej widm autor zastosował funkcje *delta – Diraca*. Nieco później Flakus zmodyfikował tę metodę symulacji widm i funkcję *delta – Diraca* zastąpił funkcją kształtu pasma typu  $(\cosh x)^{-1}$  [251,252]. Modyfikacja metody pozwoliła na bardziej efektywne odtworzenie kształtów pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$  widm podczerwonych układów wiązań wodorowych w tym kwasu mrówkowego oraz kwasu octowego [251,272].

Wraz z upływem czasu i pojawianiem się coraz większej ilości danych eksperymentalnych, dotyczących kryształów molekularnych, okazało się jednak, że bezpośrednie przeniesienie i włączenie pewnych elementów teorii *ekscytonowej* do teorii *silnego sprzężenia* jest niewystarczające do opisu widm w podczerwieni próbek monokrystalicznych. Zaawansowany eksperyment, z użyciem światła spolaryzowanego, ujawnił bowiem nowe efekty spektralne, takie jak.: łamanie oscylacyjnych reguł wyboru w widmach w podczerwieni wiązań wodorowych [252,294], *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* i wynikający z nich efekt *samoorganizacji izotopowej* [109-110,172-183,294-307], efekty izotopowe H/D *dalekiego zasięgu* [174,176,294,298,308], wykraczające poza dotychczas stosowane modele teoretyczne.

## 2.4. NOWE EFEKTY SPEKTRALNE W WIDMACH PODCZERWONYCH KRYSZTAŁÓW MOLEKULARNYCH

Pomiary widm w podczerwieni monokrystalicznych próbek wodorowo związanych układów molekularnych, prowadzone od 12 lat w Zakładzie Fizyki Chemicznej UŚ, wsparte teorią *silnego sprzężenia* pozwoliły zauważyć, że wiele zarejestrowanych efektów spektralnych wykracza poza zakres formalizmu teorii bazujących na przybliżeniu *czysto wibracyjnym* i wymaga uwzględniania sprzężeń, obejmujących ruchy oscylacyjne i ruchy elektronowe w obrębie wiązania wodorowego [294-308]. W ramach modelu wibracyjnego, cząsteczkę rozpatrywano bowiem jako układ wzajemnie oddziałujących oscylatorów anharmonicznych, a zatem pomijano fakt istnienia elektronów w atomie i nie uwzględniano sprzężenia elektronowo-wibracyjnego, które jest źródłem generowania intensywnych widm w podczerwieni. Taki opis oscylacji, był z pewnością niedokładnym przybliżeniem



rzeczywistych zjawisk oscylacji zachodzących w molekułach. Uwzględnienie sprzężenia wibronowego pozwoliło wytłumaczyć nowe efekty spektralne takie jak: zjawisko łamania oscylacyjnych reguł wyboru, anomalne efekty izotopowe H/D *dalekiego zasięgu* oraz efekty *samoorganizacji izotopowej* H/D. Przytoczone zagadnienia są przedmiotem kolejnych podrozdziałów niniejszej rozprawy doktorskiej.

### 2.4.1. Łamanie oscylacyjnych reguł wyboru dla dipolowych przejść w podczerwieni

Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształów molekularnych kwasów karboksylowych posiadających w sieci krystalicznej centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych, zmierzone w szerokim zakresie temperatur, ujawniły istnienie dwóch rozróżnialnych gałęzi wchodzących w skład pasma drgań  $\nu_{X-H}$ . Gałęzie te cechowały się zauważalnie odmiennymi własnościami polaryzacyjnymi oraz inaczej ewoluowały wraz ze zmianami temperatury [252,294]. Te fakty, w konfrontacji z wynikami obliczeniowymi kształtów pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$  przeprowadzonymi w ramach teorii *silnego sprzężenia*, nasunęły pytania dotyczące mechanizmu generacji widm w podczerwieni dimerów wiązań wodorowych i pozwoliły na wywnioskowanie, że w widmach tych asocjatów widoczne są nie tylko dozwolone przez reguły wyboru przejścia niepełnosymetryczne do stanów o symetrii  $A_u$ , ale również przejścia, zabronione przez reguły symetrii, do pełnosymetrycznych stanów wzbudzonych typu  $A_g$ .

Model teoretyczny tłumaczący łamanie oscylacyjnych reguł wyboru w widmach w podczerwieni dimerów wiązań wodorowych, został zaprezentowany przez Flakusa w 1989 roku [252,294]. W swej pracy autor stwierdził, że za promocję zabronionych regułami symetrii pełnosymetrycznych przejść do stanu  $A_g$  odpowiedzialne jest sprzężenie wibronowe, rozważane w ramach przybliżenia *Herzberga-Tellera* [243]. Dodatkowymi czynnikami decydującymi o mechanizmie generacji rozważanych widm są anharmoniczność protonowych drgań rozciągających oraz oddziaływania rezonansowe między wibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi w dimerze. Konsekwencją istnienia sprzężenia wibronowego jest mieszanie się wzbudzonych protonowych stanów oscylacyjnych o różnych symetriach oraz w konsekwencji osłabienie oscylacyjnych reguł wyboru dla przejść w zakresie podczerwieni. W rezultacie następuje uaktywnienie zabronionego regułami wyboru przejścia wibracyjnego. Wynikiem tego jest występowanie w widmie pasma, związanego z przejściem do stanu pełnosymetrycznego  $A_g$ , które czerpie swoją intensywność od przejścia do stanu  $A_u$ ,

dozwolonego regułami symetrii. Mechanizm promocji przejść zabronionych w widmach w podczerwieni jest więc niejako „odwróceniem” dobrze znanego mechanizmu wibronowego *Herzberga-Tellera*, oryginalnie odpowiedzialnego za wzbudzenie przejść zabronionych w widmach elektronowych aromatycznych węglowodorów [243].

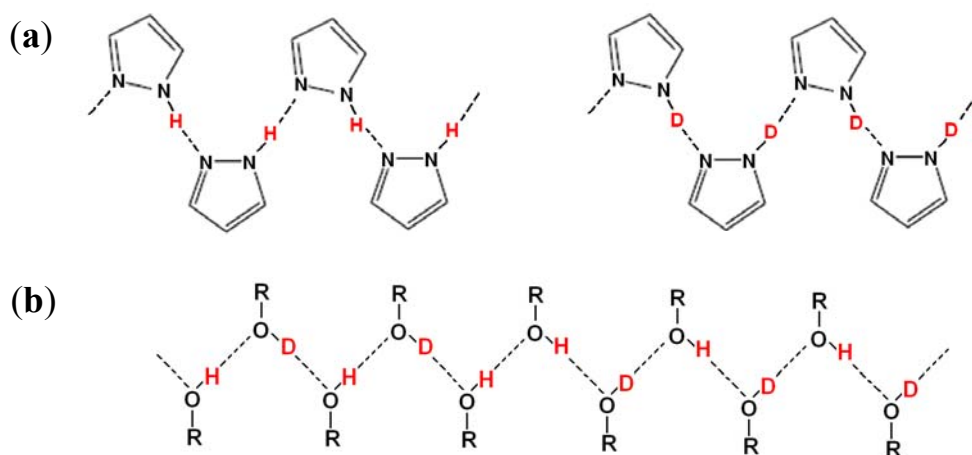
Obniżenie intensywności pasma przejść zabronionych  $\nu_{X-D}$ , obserwowanych w spolaryzowanych widmach w podczerwieni zdeuterowanych próbek 2-merkaptobenzotiazolu czy 2-hydroksybenzotiazolu również można wyjaśnić w oparciu o model wibronowy [252,297]. Jako że mechanizm promocji zabronionych regułami wyboru przejść do stanów pełnosymetrycznych w znacznym stopniu zależy od masy izotopu wodoru w mostku wodorowym, to podstawienie izotopowe wodoru na deuter w wiązaniach wodorowych powoduje zmniejszenie anharmonizmu drgań deuteronów w porównaniu z anharmonizmem drgań protonowych, co przekłada się na występowanie rozważanego efektu spektralnego [293].

#### 2.4.2. Efekty samoorganizacji izotopowej H/D

Zagadnienie wpływu podstawienia izotopowego H/D na własności spektralne widm w podczerwieni kryształów molekularnych jest obiektem zainteresowania wielu badaczy już od początków badań spektroskopowych wiązania wodorowego. Począwszy od pierwszych teorii jakościowych, poprzez różne teorie ilościowe, próbowano interpretować i opisać wpływ rozcieńczenia izotopowego H/D na parametry spektralne widm w podczerwieni. Rejestracja i analiza widm w podczerwieni rozcieńczonych izotopowo kryształów molekularnych związków, tworzących różnego rodzaju asocjaty wiązań wodorowych, prowadzona w Zakładzie Fizyki Chemicznej UŚ pozwoliła na odkrycie przez *Flakusa* nowego rodzaju efektów izotopowych, tzw. efektów *samoorganizacji izotopowej* H/D w sieciach krystalicznych [109,110]. W oparciu o pasma *szczątkowe*  $\nu_{X-H}$  widm w podczerwieni, wygenerowane przez pozostałe po rozcieńczeniu izotopowym H/D protony, zaobserwowano brak zmian w kształcie oraz własnościach polaryzacyjnych i temperaturowych pasm  $\nu_{X-H}$  w miarę wzrostu stopnia wymiany izotopowej atomów wodoru na atomy deuteru [110,295-307]. Wywnioskowano więc, że fizycznym źródłem tego zjawiska jest nielosowy rozkład izotopów wodoru pomiędzy wiązania wodorowe w sieciach krystalicznych próbek o mieszanym składzie izotopowym. Te fakty okazały się kluczowe, jeśli chodzi o badania widm w podczerwieni kryształów molekularnych rozcieńczonych izotopowo, gdyż pozwoliły

na obalenie dotychczas uznawanej teorii mówiącej o losowym rozkładzie izotopów H/D w kryształach molekularnych, zaproponowanej przez *Jakobsena* w 1967 r. oraz *Michailowa* w 1973 r. [309,310]. Przedmiotem badań tych naukowców były widma w podczerwieni monokrystalicznych próbek alkoholi rozcieńczonych izotopowo: etanolu, *n*-heksanolu, *n*-dekanolu, *n*-nonanolu, *n*-undekanolu oraz *n*-heksadekanolu. Dla tych związków autorzy uzyskali w pełni losowy rozkład izotopów H/D, przejawiający się na widmie w postaci pojedynczej linii widmowej, położonej pośrodku pasma  $\nu_{X-H}$ .

W oparciu o widma rozcieńczonych izotopowo kryształów molekularnych [109,110,172-183,295-307] stwierdzono, że protony lub deuterony w próbkach o mieszanym składzie izotopowym wykazują tendencję do grupowania się w swoistych *domenach*. W przypadku cyklicznych dimerów wiązań wodorowych jednakowe izotopy wodoru generują dimery symetryczne typu „HH” i „DD”, natomiast obecność dimerów niesymetrycznych jest praktycznie niewykrywalna spektralnie [109,110]. Jeśli chodzi o układy łańcuchowe, to dotychczas zidentyfikowano dwa odmienne zachowania spektralne, tzn. *samoorganizacja izotopowa* H/D obejmowała wiązania wodorowe należące do tego samego łańcucha (tj. w kryształach imidazolu [301] oraz 3 i 4-pirydynaldoksymu [302]) lub obserwowano całkowicie przypadkowy rozkład jednakowych izotopów wodoru w sieci krystalicznej, tak jak w przypadku 2-oksazolidonu [299] (Rys. 2.6).



**Rys. 2.6.** Rozkład izotopów wodoru w łańcuchach wiązań wodorowych zasocjowanych cząsteczek w sieci krystalicznej: imidazolu (a), alkoholu alifatycznego (b).

Według *Flakusa* i *Bańczyk* [109] kluczem w zrozumieniu tego rodzaju efektów są różnice w energiach tworzenia układów sprzężonych ze sobą wiązań wodorowych, posiadających identyczne oraz różne izotopy wodoru.

Teoria *samoorganizacji izotopowej* H/D w cyklicznych centrosymetrycznych dimerach wiązań wodorowych została opracowana przez *Flakusa* w 2003 roku [110]. Wyjaśnienie omawianego zjawiska leży poza zasięgiem współczesnych metod obliczeniowych współczesnej chemii kwantowej, opartych na przybliżeniu *Borna-Oppenheimera*, które nie rozróżnia własności elektronowych izotopów wodoru. Stąd do wytłumaczenia mechanizmu tego zjawiska konieczne jest założenie sprzężeń wibronowych protonowych lub deutronowych drgań rozciągających z ruchami elektronowymi w mostkach wodorowych i ich najbliższym otoczeniem, opisywanych za pomocą przybliżenia *Herzberga-Tellera*.

Efekty *samoorganizacji izotopowej* H/D są atrybutem istnienia, w układach sprzężonych ze sobą wiązań wodorowych, specyficznych sił „przyciągających” jednakowe izotopy wodoru drgające zgodnie w fazie. Wspomniane siły „przyciągające” określane są mianem *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*. W przypadku dimerów symetrycznych (typu HH i DD), ruchy identycznych izotopów wodoru prowadzą do generacji dodatkowej energii stabilizacji asocjatów, która wnosi istotny wkład do całkowitej energii tworzenia dimeru. Teoretyczne obliczenia pokazały, że efekty *samoorganizacji izotopowej* H/D stanowią ok. 10-15% całkowitej energii oddziaływania wiązań wodorowych w dimerze, co jest porównywalne z wartościami niektórych wkładów energetycznych, proponowanych przez *Morokumę* [100-102]. W przypadku dimerów niesymetrycznych (HD), ta dodatkowa energia stabilizacji nie istnieje (drgania wodoru oraz deuteru mają różne częstości i nie są pełnosymetryczne), wobec czego dimery niesymetryczne są mniej stabilne.

#### 2.4.3. Efekty izotopowe H/D *dalekiego zasięgu*

Kolejnym efektem spektralnym występującym w widmach podczerwonych rozcieńczonych izotopowo kryształów wodorowo związanych układów molekularnych jest tzw. efekt izotopowy H/D *dalekiego zasięgu*. Zjawisko to związane jest z wpływem atomów wodoru lub deuteru, należących do szkieletów zasocjowanych molekuł, na strukturę subtelną pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$  oraz ich pozostałe własności spektralne. Wytłumaczenie mechanizmu tego zjawiska zostało przedstawione w pracy *Flakusa* i *Machelskiej* w 1998 r. [308]. Według tych autorów omawiany efekt jest wynikiem sprzężenia protonowych lub deutronowych drgań rozciągających, zarówno w mostku wodorowym jak i w wiązaniach C–H i C–D, z ruchami elektronowymi w całym układzie molekularnym.

Widma w podczerwieni pochodnych izotopowych wodorowo związanych układów molekularnych ukazały, że kształt pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$  jest ściśle związany z rodzajem izotopów wodoru obsadzających szkielet cząsteczki i mostki wodorowe. Najsilniejsze efekty spektralne występowały wówczas, gdy wszystkie atomy wodoru w zaasocjowanych molekułach obsadzone były tymi samymi izotopami. Wymiana kolejnych protonów w szkielecie cząsteczki na deuterony osłabiała mechanizm promocji przejścia do stanu zabronionego w miarę wzrostu stopnia podstawienia izotopowego [308]. W przypadku wiązania X–D prawdopodobieństwo promocji przejścia do stanu zabronionego zależało od symetrii rozkładu atomów deuteru w molekułach, czyli od symetrii zaburzenia chmury elektronowej szkieletu molekuły.

W widmach podczerwonych próbek substancji o łańcuchowym rozkładzie wiązań wodorowych, tj.: imidazolu [301,308] oraz pirazolu [298] jak i układów posiadających w sieci krystalicznej cykliczne dimery wiązań wodorowych tj.: kwasu benzoowego [174], kwasu fenylooctowego [175] czy kwasu 1- i 2-naftoesowego [176] zostały zauważone następujące prawidłowości:

- jeśli w mostku wodorowym znajduje się proton, a w szkieletach węglowych asocjujących cząsteczek występują deuterony, wówczas obserwuje się zwężenie pasma protonowych drgań rozciągających,
- gdy w mostku wodorowym znajduje się deuteron, a szkielety węglowe wodorowo związanych molekuł obsadzone są przez protony, zwężeniu ulega pasmo deuteronowych drgań rozciągających.

Można więc zauważyć, że wymianie izotopowej H/D izotopów wodoru należących do szkieletów molekuł układów aromatycznych towarzyszy zwężenie odpowiednich pasm, natomiast nie obserwuje się specjalnych różnic w zarejestrowanych efektach spektralnych, polaryzacyjnych i temperaturowych.

Z analizy własności spektralnych wodorowo związanych układów molekularnych wynika, że efekty izotopowe H/D dalekiego występują wówczas, gdy na orbitalach  $\pi$ , zlokalizowanych w sąsiedztwie wiązań wodorowych, występują „miękkie” czyli łatwo polaryzowalne elektrony. W związku z tym dla układów wiązań wodorowych, takich jak większość centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych, efekty izotopowe dalekiego zasięgu są zanedbywane małe ze względu na brak „miękkich” elektronów  $\pi$  lub też znaczną trwałość szkieletu elektronów  $\pi$ .

## 2.5. WYJŚCIOWY STAN WIEDZY W DZIEDZINIE WIDM WIĄZANIA WODOROWEGO

Pomiary widm w podczerwieni monokrystalicznych próbek wodorowo związanych układów molekularnych dały zupełnie nowy pogląd na naturę, mechanizm generacji i dynamikę wiązania wodorowego. Umożliwiły odkrycie nowych, niespotykanych dotąd efektów spektralnych oraz pokazały granice zastosowania teorii *ekscytonowej* do opisu widm podczerwonych wiązania wodorowego i konieczność jej modyfikacji.

Zgodnie z formalizmem teorii *ekscytonowej* przyjmowano dotychczas *a priori*, że najsilniejsze oddziaływania *ekscytonowe*, decydujące o własnościach spektralnych widm w podczerwieni, obejmują wszystkie translacyjnie nierównocenne wiązania wodorowe występujące w komórce elementarnej rozważanego układu molekularnego. Wyniki badań eksperymentalnych, otrzymanych w Zakładzie Fizyki Chemicznej UŚ, zaprzeczyły temu założeniu i pokazały, że za generowanie widm podczerwonych wiązań wodorowych są odpowiedzialne mniejsze jednostki strukturalne kryształu jak dimer, trimer wiązań wodorowych [178,179,181-183,303,304,311] lub też dwa sąsiadujące ze sobą w łańcuchu wiązania wodorowe [180,301,302]. Jak wspomniano powyżej, w ramach teorii *ekscytonowej* nie znalazły wytłumaczenia zaprezentowane powyżej, nowoodkryte efekty spektralne mające swe źródło w oddziaływaniach wibronowych.

Prowadzone od 12 lat w Zakładzie Fizyki Chemicznej UŚ pomiary skupiły się w głównej mierze na badaniu fenomenu *samoorganizacji izotopowej* H/D w układach molekularnych, charakteryzujących się różnym sposobem asocjacji (dimery, trimery, tetramery oraz łańcuchy wiązań wodorowych).

Jak dotąd, najbardziej liczną grupą związanych wodorowo agregatów molekularnych poddaną badaniom spektroskopowym są dimery wiązań wodorowych. Omawiane asocjaty niezależnie od struktury elektronowej tworzących je molekuł i rodzaju atomów wchodzących w skład mostka wodorowego  $X-H\cdots Y$ , powszechnie przejawiają proces *samoorganizacji izotopowej* H/D [110]. Zachodzenie tego procesu w układach dimerowych umożliwiają *dynamiczne oddziaływania kooperatywne*, które są odpowiedzialne za tworzenie symetrycznych dimerów posiadających jednakowe izotopy wodoru tj. HH lub DD. Jeśli chodzi o układy trimerowe i tetramerowe, to do tej pory spektralnie przebadano trzy układy molekularne posiadające trzy wiązania wodorowe w jednym cyklu: 4-bromopirazol, 3,5-dibromo-1,2,4-triazol, 3,5-dimetylopirazol oraz dwa układy charakteryzujące się

cyklicznym tetramerem wiązań wodorowych: 7-azaindol, 3,5-difenylopirazol [303,304,311]. Widma w podczerwieni rozcieńczonych izotopowo próbek tych pięciu trimerowych i tetramerowych układów potwierdziły nielosowy rozkład izotopów wodoru między wiązania wodorowe w ich sieciach krystalicznych, co pozwoliło przypuszczać, że zjawisko *samoorganizacji izotopowej* H/D również i w tych układach może być powszechne. A zatem *dynamiczne oddziaływania kooperatywne*, pomimo większego rozmiaru asocjatyw wiązań wodorowych, były w omawianych układach na tyle silne, że prowadziły do generacji symetrycznych, cyklicznych trimerów wiązań wodorowych typu HHH lub DDD [303,304,311].

Ostatnią grupą asocjatyw, mniej licznie przebadaną spektroskopowo aczkolwiek wykazującą interesujące nieregularności, są łańcuchy zasocjowanych wodorowo molekuł. Należy zauważyć, że dotychczas badane spektroskopowo były tylko takie układy łańcuchowe, które zawierały układy łatwo polaryzowalnych elektronów  $\pi$  bezpośrednio sprzężonych z mostkiem wodorowym (układy  $\pi$ -elektronowe, jak np. imidazol [301,312-313], pirazol [298], 3-pirydynoaldoksym [302], 4-pirydynoaldoksym [302]). A zatem w momencie rozpoczynania pracy doktorskiej przebadane układy łańcuchowe wykazywały dwojakie zachowanie, tj. wykazywały proces *samoorganizacji izotopowej* H/D, zachodzący w obrębie jednego łańcucha (układy  $\pi$ -elektronowe) lub obserwowano całkowicie przypadkowy rozkład jednakowych izotopów wodoru w sieci krystalicznej (np. pierwszorzędowe alkohole alifatyczne [309,310] czy też 2-oksazolidon [300]). Na „starcie” pracy doktorskiej znany był tylko jeden sposób zachodzenia procesu *samoorganizacji izotopowej* H/D w kryształach o łańcuchowym układzie wiązań wodorowych. W tym przypadku *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* prowadziły do grupowania się jednakowych izotopów obok siebie w łańcuchu wiązań wodorowych, z utworzeniem *domen* o identycznym składzie izotopowym. Ta dwojakość zachowania spektralnego rozcieńczonych izotopowo próbek układów łańcuchowych stała się inspiracją do rozpoczęcia badań spektralnych, nad warunkami zachodzenia procesu *samoorganizacji izotopowej* H/D, w układach łańcuchowych układach wiązań wodorowych w sieciach kryształów molekularnych.



## **II. BADANIA WŁASNE**

### **ROZDZIAŁ 3**

#### **CEL PRACY DOKTORSKIEJ**

Widma w podczerwieni krystalicznych układów molekularnych, zarówno czystych izotopowo jak i rozcieńczonych izotopowo deuterem, rejestrowane w zależności temperaturowej i przy użyciu światła spolaryzowanego, stanowią cenne źródło informacji na temat natury wiązania wodorowego. Zmiany położenia oraz kształtu pasm absorpcji, pochodzących od protonowych drgań rozciągających  $\nu_{X-H}$ , są odzwierciedleniem otoczenia molekularnego grup absorbujących, ale i potwierdzeniem ważnych szczegółów strukturalnych. Jedną z ważniejszych, w zastosowaniach, możliwości narzuconej dotychczas przez stan krystaliczny jest możliwość zastosowania promieniowania spolaryzowanego. Polaryzacja promieniowania podczerwonego wzdłuż wyróżnionego kierunku w sieci krystalicznej pozwala na wzbudzenie określonych przejść do wzbudzonych stanów drgań protonowych, których spektralnym rezultatem są widma w podczerwieni różniące się od siebie ilością pasm, ich intensywnością oraz kształtem.

Kolejną zaletą uporządkowanej fazy skondensowanej jest jej różnorodność. Dzięki wiązaniom wodorowym molekuly w stanie krystalicznym mogą tworzyć rozmaite agregaty molekularne m. in. łańcuchy, dimery, trimery, czy też tetrametry wiązań wodorowych. Różnorodność istnienia wspomnianych form krystalicznych znajduje swoje odzwierciedlenie w widmach w podczerwieni.

Spolaryzowane widma w podczerwieni rozcieńczonych izotopowo H/D układów molekularnych, tworzących w sieci krystalicznej wodorowo związane łańcuchy, dostarczyły istotnych informacji dotyczących przebiegu zjawiska *samoorganizacji izotopowej* H/D. W przypadku układów łańcuchowych zawierających we fragmentach struktury molekularnej łatwo polaryzowalne elektrony na orbitalach  $\pi$  pierścieni aromatycznych, bezpośrednio sprzężone z mostkiem wodorowym, *samoorganizacja izotopowa* zachodziła w obrębie



jednego łańcucha. A zatem *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* prowadziły do grupowania się identycznych izotopów wodoru pomiędzy sąsiadującymi wiązaniami wodorowymi w obrębie pojedynczego łańcucha [180,298,301,302]. Odmienny (tj. losowy) mechanizm zachodzenia zjawiska *samoorganizacji izotopowej H/D* został zaobserwowany w przypadku nasyconych alkoholi pierwszorzędowych (tj. *n*-dekanolu, undekanolu, nonanolu i *n*-heksadekanolu) [309,310]. Dotychczas przebadane układy łańcuchowe wykazywały zatem dwa odmienne zachowania spektralne towarzyszące wymianie izotopowej H/D, tzn. nielosowy rozkład atomów wodoru i deuteru w sieci krystalicznej układów  $\pi$ -elektronowych lub w pełni losową konfigurację izotopów wodoru w przypadku alkoholi. Powyższe fakty wskazywały zatem na niejasną i złożoną naturę *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* oraz wynikającą z nich *samoorganizację izotopową H/D*, obserwowaną w widmach podczerwonych otwartych, łańcuchowych układów wiązań wodorowych.

Zaprezentowany w poprzednim rozdziale prezentowanej pracy przegląd danych literaturowych dotyczących aktualnego stanu wiedzy w dziedzinie widm w podczerwieni wiązania wodorowego pozwolił na wyznaczenie celu i zakresu niniejszej pracy. Uwzględniając rezultaty badań licznych ośrodków badawczych, określony został ogólny cel prezentowanej pracy.

**GLÓWNYM CELEM PREZENTOWANEJ PRACY DOKTORSKIEJ BYŁO DOGLĘBNE POZNANIE I ZROZUMIENIE ROLI DYNAMICZNYCH ODDZIAŁYWAŃ KOOPERATYWNYCH W GENEROWANIU WŁASNOŚCI SPEKTRALNYCH WIĄZANIA WODOROWEGO W ZAKRESIE PODCZERWIENI W ŁAŃCUCHOWYCH UKŁADACH MOLEKULARNYCH.**

Zamierzony cel pracy doktorskiej obejmował następujące etapy:

- a. dobór układów molekularnych charakteryzujących się łańcuchowym rozkładem wiązań wodorowych w sieci krystalicznej oraz szerokim spektrum zmienności struktur elektronowych asocjujących molekuł, umożliwiającym sformułowanie odpowiedzi na postawione poniżej pytania problemowe,
- b. pomiar widm w podczerwieni wybranych układów molekularnych, zarówno czystych izotopowo jak i po rozcieńczeniu izotopowym wodór-deuter, w szerokim zakresie temperatur i przy użyciu światła spolaryzowanego,

- c. analiza uzyskanych wyników badań spektralnych, szczególnie pod kątem *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*,
- d. konfrontacja uzyskanych wyników eksperymentalnych z istniejącymi teoriami widm podczerwonych wiązań wodorowych.

W momencie wytyczania celu pracy i planowania pracy eksperymentalnej, spektroskopowo zbadane były tylko takie kwasy monokarboksylowe, które posiadały w sieciach krystalicznych cykliczne dimery wiązań wodorowych [174-179,183]. Wobec powyższego w pierwszym etapie pracy doktorskiej skoncentrowano się na poszukiwaniu, a następnie pomiarze widm podczerwonych kryształów kwasów karboksylowych, posiadających w sieci krystalicznej łańcuchy wiązań wodorowych oraz charakteryzujących się jak najprostszą strukturą molekularną. W kolejnym stadium pracy eksperymentalnej mierzono widma podczerwone łańcuchowych układów molekularnych, cechujących się podobnym sposobem asocjacji molekuł. Wybór bądź braku wyboru danego układu molekularnego uzależniony był od tego, czy badania spektralne danego układu umożliwią sformułowanie odpowiedzi na następujące pytania problemowe:

- Czy proste kwasy monokarboksylowe, o łańcuchowym ułożeniu wiązań wodorowych, wykazują efekty spektralne, świadczące o występowaniu procesu *samoorganizacji izotopowej H/D* w rozcieńczonych izotopowo kryształach? Takie przekonanie sugerowałaby dowiedziona powszechność zjawiska *samoorganizacji izotopowej H/D* w kwasach karboksylowych, posiadających w sieci krystalicznej centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych.
- Czy grupowanie się jednakowych izotopów wodoru w sieci krystalicznej kwasów karboksylowych, charakteryzujących się łańcuchowym rozkładem wiązań wodorowych, będzie zachodziło podobnie jak w  $\pi$ -elektronowych układach łańcuchowych, tzn. *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* będą dotyczyć najbliższej siebie leżących wiązań wodorowych w łańcuchu?
- Gdzie leży granica pomiędzy obydwoma rodzajami zachowań tj. pomiędzy *samoorganizacją izotopową H/D* a jej brakiem w przypadku układów łańcuchowych wiązań wodorowych?
- Czy istnieją jakieś inne, nieznane dotychczas, sposoby zachodzenia *samoorganizacji izotopowej H/D* w przypadku układów o łańcuchowym ułożeniu wiązań wodorowych?

- Jak struktura elektronowa zaasocjowanych wodorowo molekuł wpływa na sposób zachodzenia *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* w kryształach molekularnych?
- Jaki wpływ na mechanizm *samoorganizacji izotopowej H/D* ma liczba cząsteczek występujących w komórce elementarnej oraz sposób ich wzajemnego połączenia wiązaniami wodorowymi w sieci krystalicznej?
- Skoro efektami *samoorganizacji izotopowej H/D* rządzą prawa termodynamiki, to czy *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* są na tyle silne, aby w pewnych prostych układach łańcuchowych wymuszać zmiany położeń protonów w mostkach wodorowych dla uzyskania niższej energii sieci krystalicznej? Jeśli tak, to czy istnieje jakaś korelacja pomiędzy wielkością komórki elementarnej (odległością pomiędzy sąsiadującymi łańcuchami wiązań wodorowych), a sposobem zachodzenia *samoorganizacji izotopowej H/D*?

W prezentowanej pracy doktorskiej próbowałam zbadać nowe, nieodkryte dotychczas mechanizmy rządzące procesem *samoorganizacji izotopowej H/D* w układach o łańcuchowym ułożeniu wiązań wodorowych. Szczególnym wyzwaniem była interpretacja efektów spektralnych obserwowanych w spolaryzowanych widmach w podczerwieni kwasów karboksylowych o najprostszej strukturze molekularnej tj. kwasu mrówkowego, kwasu octowego i kwasu 2-butynowego. Wspomniane, ogólnodostępne kwasy karboksylowe stały się podstawą do analizy roli *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* w generowaniu własności spektralnych kryształów molekularnych wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni.

## ROZDZIAŁ 4

### METODYKA BADAŃ

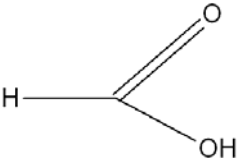
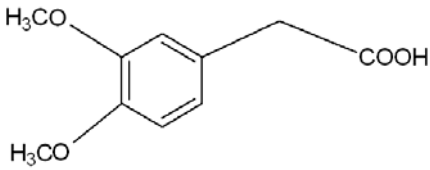
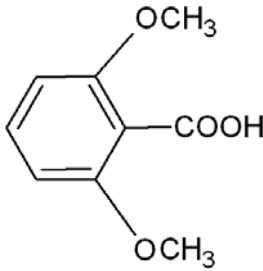
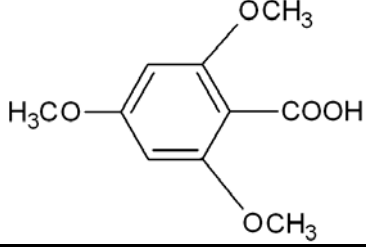
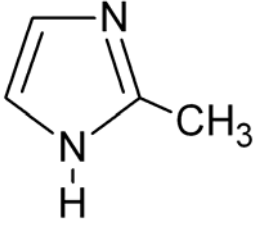
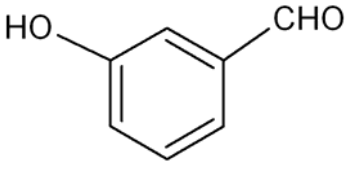
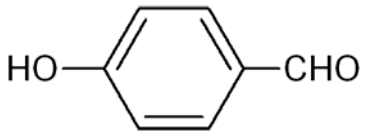
#### 4.1. WYBÓR UKŁADÓW MOLEKULARNYCH DO BADAŃ WŁASNOŚCI SPEKTRALNYCH UKŁADÓW WIĄZAŃ WODOROWYCH

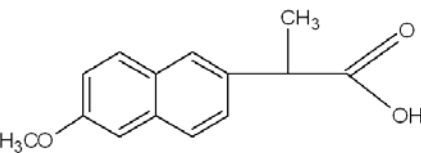
Pomiary spolaryzowanych widm w podczerwieni układów molekularnych o różnorodnym rozkładzie wiązań wodorowych (łańcuchowym, dimerowym, trimerowym, tetramerowym) prowadzone od kilku lat w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego pokazały, że związkami o szczególnie zaskakującym i nieprzewidywalnym zachowaniu spektralnym są układy łańcuchowe. Układy te w porównaniu ze związkami tworzącymi wodorowo związane dimery wykazują nowe, niespotykane jak dotąd efekty spektralne. Stąd też podstawowym kryterium wyboru układów pomiarowych było istnienie wodorowo związanych łańcuchów w stanie krystalicznym rozpatrywanej substancji.

Szczególną uwagę podczas selekcji układów pomiarowych poświęcono kwasom karboksylowym, które są stosunkowo łatwo dostępne, szeroko opisane w literaturze naukowej oraz posiadają dobrze wykształcone widma w zakresie pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ . Jak wspomniano w Rozdziale 1 kwasy karboksylowe w znacznej wielkości (ok. 90%) tworzą w stanie stałym dimery wiązań wodorowych. W związku z tym, że obiektem mojego zainteresowania były kryształy o łańcuchowej strukturze sieci krystalicznej, szukano wśród kwasów karboksylowych tych nielicznych układów, które posiadają w postaci krystalicznej wodorowo związane łańcuchy. Kolejnym założeniem, stosowanym podczas selekcji układów modelowych, była liczba cząsteczek występujących w komórce elementarnej. Przedmiotem poszukiwań były związki, szczególnie kwasy karboksylowe, posiadające cztery lub dwie cząsteczki w komórce elementarnej. Wybrane układy molekularne charakteryzowały się uprzednio znaną lub określoną we własnym zakresie strukturą krystalograficzną oraz spełniały kilka założonych wcześniej warunków, tj. ich temperatura topnienia wynosiła mniej niż 250°C i związki te były trwałe w swych temperaturach topnienia (**Tabela 4.1**).

**Tabela 4.1.**

Układy molekularne wybrane do badań spektralnych.

UKŁADY ŁAŃCUCHOWE (Z=4)	UKŁAD MOLEKULARNY	WZÓR SUMARYCZNY	WZÓR STRUKTURALNY	$T_{\text{topn}}$ [°C]
	kwask mrówkowy	HCOOH		8.2-8.4
	kwask 3,4-dimetoksyfenylooctowy	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$		96-98
	kwask 2,6-dimetoksybenzoesowy	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$		185-187
	kwask 2,4,6-trimetoksybenzoesowy	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$		158
	2-metyloimidazol	$\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)$		142-143
	3-hydroksybenzaldehyd	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$		100-103
	4-hydroksybenzaldehyd	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$		112-116

UKŁADY ŁAŃCUCHOWE (Z=2)	kwas 2-butynowy	$(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	78-80
	kwas (S)-(+)-2-(6-metoksy- 2-naftylo)propanowy ((S)-(+)-naproksen)	$\text{CH}_3\text{OC}_{10}\text{H}_6\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$		152-154

Badane w niniejszej pracy doktorskiej związki chemiczne zostały zakupione w przeważającej większości w firmie *Sigma-Aldrich*. Kwasy karboksylowe, 2-butynowy i 2,4,6-trimetoksybenzoesowy, zostały nabyte w firmie *Lancaster*. Poddane badaniom substancje wykazywały zadowalający stopień czystości, w związku czym nie poddawano ich dodatkowemu oczyszczaniu przed wykonywaniem pomiarów.

#### 4.2. METODYKA POMIARU

Spektroskopia w podczerwieni jest szczególnie ważną metodą badawczą dostarczającą cennych informacji m.in. o wiązaniach wodorowych oraz umożliwiającą wykonywanie pomiarów widm w podczerwieni próbek o różnym stanie skupienia. W zależności od stanu skupienia badanej substancji, od jej własności fizykochemicznych (temperatury topnienia czy rozpuszczalności) oraz od celu pomiaru, można dobrać odpowiednią metodę pomiaru widm w podczerwieni.

Badanie własności spektralnych, rozpatrywanych w pracy doktorskiej związków chemicznych, objęło szerokie spektrum pomiarów absorpcji promieniowania poprzez rejestrację widm w podczerwieni dla substancji rozpuszczonych w roztworze  $\text{CCl}_4$ , pomiary widm próbek polikrystalicznych jak i pomiary widm monokryształów. Dla kwasu mrówkowego oraz jego pochodnych izotopowych wykonano także pomiary widm w podczerwieni substancji w fazie gazowej oraz w fazie ciekłej.

Widma podczerwone badanych substancji zarejestrowano przy użyciu spektrometru FT-IR *Magna 560* firmy *Nicolet* metodą transmisyjną, w temperaturze pokojowej oraz

w temperaturze ciekłego azotu. Widma w podczerwieni mierzono zarówno w świetle niespolaryzowanym, jak również w świetle spolaryzowanym dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków wektora pola elektrycznego, stosując polaryzator światła podczerwonego (polaryzator *Spectra-Tech*).

Widmo Ramana kwasu 2-butynewego zarejestrowano przy użyciu przystawki (*Raman Accesory*) wyposażonej w laser neodymowy, sprzężonej z powyżej wspomnianym spektrometrem. Laser *YAG* pracował w zakresie bliskiej podczerwieni przy częstotliwości linii  $9600\text{ cm}^{-1}$ . Przy pomiarze wszystkich widm zastosowano rozdzielczość równą  $2\text{ cm}^{-1}$ . Rejestracja, obróbka oraz analiza widm w podczerwieni została przeprowadzona za pomocą programu komputerowego *Omnic* wersja 5.2 firmy *Nicolet*.

Widma Ramana pozostałych związków chemicznych mierzono w Zakładzie Biofizyki i Fizyki Molekularnej Uniwersytetu Śląskiego dzięki uprzejmości dr hab. *Romana Wrzali*ka, stosując spektrometr *LabRam* firmy *Horiba*, wyposażony w laser argonowy, sprzężony z mikroskopem konfokalnym. Pomiary zostały wykonane w zakresie częstotliwości  $3800\text{--}100\text{ cm}^{-1}$  w temperaturze pokojowej, przy rozdzielczości  $3\text{ cm}^{-1}$ . Laser argonowy pracował w zakresie światła widzialnego, przy długości fali linii wzbudzającej  $514\text{ nm}$ .

Widma masowe roztworu 2-metyloimidazolu i jego deuterowej pochodnej,  $\text{H}_1\text{D}_2\text{345}$ , w wodzie destylowanej zarejestrowano w Zakładzie Chemii Ogólnej i Chromatografii Uniwersytetu Śląskiego dzięki uprzejmości dr *Mieczysława Sajewicza*, przy użyciu spektrometru masowego *Varian 500-MS*.

Badania strukturalne następujących substancji: 2-metyloimidazolu, 3-acetyloindolu, monohydratu kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego, kwasu 2,6-dimetoksybenzoesowego, kwasu 2,4,6-trimetoksybenzoesowego, kwasu (*S*)-(+)-2-(6-metoksy-2-naftylo)propanowego; zostały przeprowadzone metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w temperaturze  $100\text{ K}$  dzięki uprzejmości dr hab. *Joachima Kusza* z Zakładu Fizyki Krysztalów Uniwersytetu Śląskiego. Pomiary dyfrakcyjne wykonano na czterokołowym dyfraktometrze rentgenowskim *Xcalibur* z kamerą *CCD Sapphire3* firmy *Oxford Diffraction* z monochromatorem grafitowym, przy wykorzystaniu promieniowania  $\text{MoK}\alpha$ . Dokładne parametry sieciowe zostały wyznaczone i udokładnione za pomocą programu *CrysAlis CCD*. Do opracowania danych wykorzystano program *CrysAlis RED*. Monokryształy, odpowiednie do badań rentgenowskich, zostały wybrane za pomocą mikroskopu stereoskopowego *Stemi 2000-C* firmy *Zeiss*, wyposażonego w polaryzator oraz analizator.

Dla próbek występujących w postaci stałej zastosowano poniżej opisane metody pomiaru widm podczerwonych tj.:

- a) pomiar widm substancji w roztworze  $\text{CCl}_4$
- b) pomiar widm próbek polikrystalicznych techniką pastylek KBr
- c) pomiar widm próbek monokrystalicznych

W przypadku substancji ciekłej, którą w niniejszej pracy doktorskiej był kwas mrówkowy, przeprowadzono dwa dodatkowe pomiary widm w podczerwieni, które dostarczyły cennych informacji o dynamice wiązań wodorowych, tj.: pomiar substancji w fazie gazowej oraz w fazie ciekłej, co wymagało stosowania innych metod przygotowania próbki i pomiaru widm podczerwonych.

#### **4.2.1. Rejestracja widma w podczerwieni próbki gazowej**

Widmo podczerwone gazowej próbki kwasu mrówkowego rejestrowano w temperaturze pokojowej z użyciem cylindrycznej kuwety gazowej. Zastosowana kuweta gazowa zaopatrzona była w dwa naprzeciwległe szczelne okienka z NaCl przepuszczalne dla światła podczerwonego w zakresie powyżej  $650\text{ cm}^{-1}$  oraz dwa kraniki szklane umożliwiające wprowadzenie próbki analizowanej substancji do jej wnętrza.

Pustą kuwetę gazową umieszczono w komorze pomiarowej spektrometru i zarejestrowano widmo odniesienia, które stanowiło tło dla pomiaru właściwego. Następnie niewielką ilość substancji ciekłej (1-2 krople) wprowadzono za pomocą pipety do wnętrza kuwety, gdzie nastąpiło jej odparowanie. Kolejnym etapem był pomiar widma w fazie gazowej rozważanej substancji.

#### **4.2.2. Rejestracja widma w podczerwieni próbki ciekłej**

Wiązkę promieniowania podczerwonego przepuszczono przez płytki z soli kamiennej (NaCl) w celu rejestracji tła. Następnie niewielką ilość badanej substancji (2–3 krople) wkroplono pomiędzy płytki a otrzymany film cieczowy umieszczono w metalowej obejmie i ściśnięto tak, aby grubość warstwy absorbującej nie przekroczyła  $0.01\text{ mm}$ . Zmierzono widmo w podczerwieni próbki ciekłej względem widma odniesienia.



#### 4.2.3. Pomiar widma w podczerwieni roztworu analizowanej substancji w $\text{CCl}_4$

Do przygotowania roztworów badanych substancji stałych wybrano niepolarny rozpuszczalnik, którym jest  $\text{CCl}_4$ . Wybór ten jest spowodowany faktem, iż czterochlorek węgla nie zmienia w sposób istotny widma w podczerwieni wynikającego z oddziaływań pomiędzy cząsteczkami rozpatrywanego rozpuszczonego związku, ponieważ nie tworzy z nim silnych wiązań wodorowych. Roztwór badanego związku, o stężeniu ok. 1–5 %, otrzymano poprzez rozpuszczenie niewielkiej ilości rozważanej substancji w rozpuszczalniku.

Wiązkę promieniowania podczerwonego przepuszczono przez kuwetę pomiarową wykonaną z KBr, o grubości warstwy absorbującej 0.625 mm, wypełnioną czterochlorkiem węgla w celu rejestracji tła. Następnie niewielką ilość roztworu badanej substancji (ok. 1 ml) umieszczono w tej samej kuwecie pomiarowej i zmierzono widmo w podczerwieni uprzednio przygotowanego roztworu badanej substancji w  $\text{CCl}_4$ , względem widma odniesienia.

#### 4.2.4. Pomiar widma w podczerwieni substancji polikrystalicznej metodą pastylek KBr

Do przygotowania polikrystalicznej próbki badanej substancji wybrano KBr, który przepuszcza promienie podczerwone aż do  $400\text{ cm}^{-1}$ . Ponieważ bromek potasu jest związkiem higroskopijnym toteż był on poddawany regularnemu suszeniu w temperaturze  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  i przechowywano go w eksykatorze.

Przygotowanie polikrystalicznej pastylki badanej substancji w KBr polegało na odważeniu 150 mg wysuszonego KBr i 2 mg badanego związku. Otrzymaną mieszaninę przenoszono do czystego, suchego moździerza agatowego i ucierano aż do uzyskania równomiernego rozdrobnienia. Otrzymaną w ten sposób mieszaninę związku z KBr umieszczono w specjalnej matrycy i sprasowano przy użyciu prasy hydraulicznej. Przygotowaną w powyższy sposób pastylkę polikrystaliczną przenoszono do obejmy a następnie umieszczano w przystawce niskotemperaturowej. Aby zrekompensować tło i pasma mogące pochodzić od wilgoci znajdującej się w bromku potasu, przed sporządzeniem pastylki i zmierzeniem widma w podczerwieni rozważanego związku w KBr, sporządzano pastylkę czystego KBr i mierzono jej widmo w tych samych warunkach, które stanowiło tło dla pomiaru właściwego. Widma próbki polikrystalicznej, w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze ciekłego azotu, rejestrowano za pomocą spektrometru FT-IR [314].

#### 4.2.5. Pomiar widma w podczerwieni substancji monokrystalicznej

##### 4.2.5.1. Przygotowanie monokryształów analizowanych substancji

Rozpatrywaną substancję stałą można otrzymać w postaci monokrystalicznej, jeśli posiada ona następujące własności fizykochemiczne: temperaturę topnienia poniżej 250 °C, topi się w warunkach atmosferycznych bez termicznego rozkładu, nie jest higroskopijna oraz nie reaguje z otaczającymi tę substancję elementami aparatury. Dodatkowym kryterium dla pomiarów w podczerwieni jest grubość otrzymanej warstwy monokrystalicznej, albowiem absorpcja monokryształu w temperaturze pokojowej nie może przekraczać 1.0.

Spełnienie przez rozważaną substancję chemiczną powyższych warunków pozwala na otrzymanie monokryształów poprzez zastosowanie opisanej poniżej metody, polegającej na powolnym krzepnięciu ciekłego filmu badanej substancji stałej.

W celu otrzymania monokryształów analizowanego układu molekularnego, niewielką ilość badanej substancji (rzędu kilka miligramów) umieszczano pomiędzy okienkami wykonanymi z fluorku wapnia,  $\text{CaF}_2$ . Następnie okienka wkładano do metalowej obejmy i całość lokowano na piecyku elektrycznym. Piecyk elektryczny połączono z autotransformatorem, co pozwoliło na regulację temperatury i szybkości ogrzewania. W momencie topnienia rozpatrywanej substancji dociskano okienka  $\text{CaF}_2$ , dzięki czemu powstawał cienki film cieczowy i wyłączano ogrzewanie. Otrzymany w powyższy sposób układ pozostawiano aż do całkowitego wystygnięcia. W wyniku zastosowania tej metody otrzymywano stosownej grubości obszary monokrystaliczne w postaci blaszek lub igieł.

Kolejnym etapem w przygotowaniu monokryształu badanej substancji do pomiaru widma w podczerwieni było jego zorientowanie przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego (*Nikon Eclipse E200*). Proces ten polegał na wybraniu z otrzymanego filmu odpowiedniej barwy fragmentu monokrystalicznego, wygaszającego światło równomiernie na całym wybranym obszarze. Barwa monokryształu mówiła o grubości monokryształu a jej wybór uzależniony był od rodzaju badanego związku (najczęściej występowały monokryształy o barwie szarej i żółtej, które okazywały się najcieńsze). Wybrany fragment monokrystaliczny następnie ograniczano metalową diafragmą (otwór o średnicy 1.5 mm) i całość skręcano aż do unieruchomienia obejmy. Tak przygotowaną próbkę przenoszono do przystawki niskotemperaturowej.

#### 4.2.5.2. Otrzymywanie deuterowych pochodnych badanych związków

Metoda otrzymywania deuterowych pochodnych badanych układów molekularnych była uzależniona od rozpuszczalności poddawanego wymianie izotopowej związku w ciężkiej wodzie.

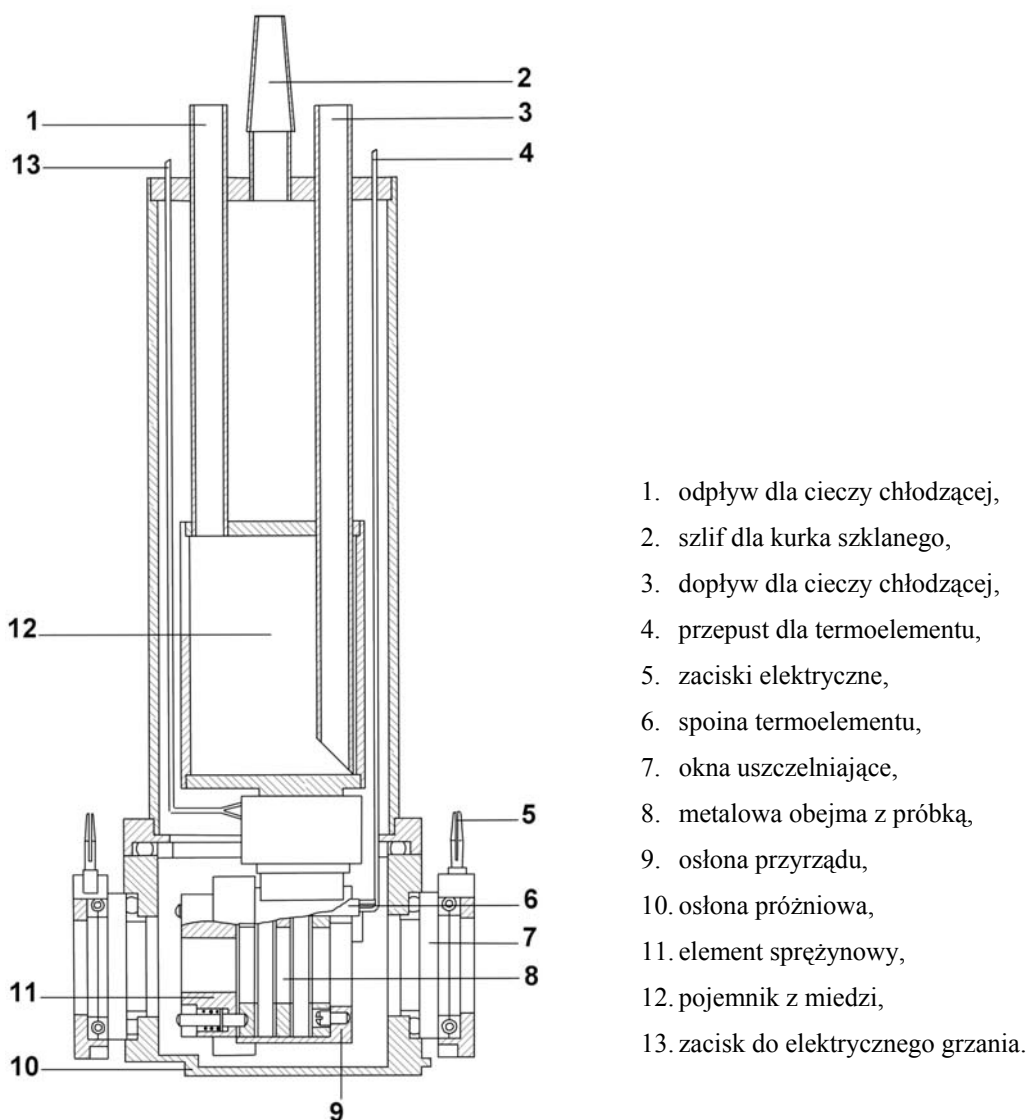
Deuterowane pochodne substancji, wykazujących rozpuszczalność w  $D_2O$ , otrzymywano poprzez odparowanie roztworu związku w ciężkiej wodzie pod zmniejszonym ciśnieniem, w temperaturze pokojowej. W ten sposób otrzymano pochodne deuterowe: kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego, *S*-(+)-naproksenu oraz 2-metyloimidazolu. Pozostała część badanych związków chemicznych nie wykazywała rozpuszczalności w ciężkiej wodzie, stąd próbki tych substancji rozpuszczono w niewielkiej ilości acetonu. Następnie do tego roztworu wprowadzono ciężką wodę i rozpuszczalniki odparowywano w temperaturze pokojowej, pod zmniejszonym ciśnieniem.

Efektywność procesu wymiany atomów wodoru na deuter uzależniona była od rodzaju poddawanego wymianie związku. W kilku przypadkach wymiana izotopowa zachodziła w znacznym stopniu powyżej 50 % deuteru w stosunku do wodoru, już po jednorazowym działaniu  $D_2O$  na badaną substancję. Jednakże przeważająca część związków musiała być poddana kilkukrotnemu przeprowadzeniu procesu deuterowania, aby uzyskać zadowalający stopień wymiany izotopowej.

Pochodne izotopowe 2-metyloimidazolu deuterowane w pierścieniu aromatycznym uzyskano drogą ogrzewania roztworu wspomnianego związku w ciężkiej wodzie w autoklawie. Wymiana izotopowa zachodziła przez 24 godziny w temperaturze 200 °C i pod ciśnieniem około 15 atmosfer.

#### 4.2.5.3. Rejestracja absorpcji promieniowania w temperaturze ciekłego azotu

Metalową obejmę zawierającą sporządzoną wcześniej pastylkę polikrystaliczną lub zorientowany monokryształ umieszczono w przystawce niskotemperaturowej (kriostacie azotowym), której budowę przedstawiono na **Rys. 4.1**.



**Rys. 4.1.** Schemat budowy przystawki niskotemperaturowej.

Przystawka niskotemperaturowa pozwala na wykonywanie pomiarów widm absorpcji światła podczerwonego przez badaną substancję w szerokim zakresie temperatur: od temperatury pokojowej do temperatury ciekłego azotu. Idea konstrukcji przystawki niskotemperaturowej opiera się na budowie naczynia *Dewara*, którego wewnętrzne naczynie jest jednocześnie zbiornikiem ciekłego azotu oraz elementem zawierającym badaną próbkę. Próżnię we wnętrzu przystawki niskotemperaturowej uzyskuje się poprzez jej połączenie z pompą próżniową (2). Dwie naprzeciwległe ścianki omawianej przystawki wyposażone są w okienka uszczelniające z bromku potasu, pozwalające na naświetlanie próbki promieniowaniem podczerwonym. Okienka te są podczas pomiaru ogrzewane, aby zapobiec skraplaniu się na nich pary wodnej (co powodować może zafałszowanie wyników oraz uszkodzenie okienek – ich zmętnienie).

Po skróceniu wszystkich elementów przystawkę umieszcza się w spektrometrze na specjalnej ławie optycznej wyposażonej w dwie śruby, przesuwające kriostat w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku padania wiązki światła podczerwonego, w kierunku pionowym (oś Y) i poziomym (oś X). Śruby te umożliwiają sterowanie położeniem przystawki tak, aby promień światła podczerwonego padał dokładnie na badaną próbkę. Aby usunąć powietrze z przestrzeni oddzielającej ścianki kriostatu, w którym znajduje się badana próbka, do urządzenia podłącza się pompę próżniową. Do pomiarów w temperaturze 77K dodatkowo podłącza się dopływ (1) i odpływ azotu (3). Chłodzenie próbki następuje przez dolewanie kolejnych porcji ciekłego azotu do zewnętrznego pojemnika kriostatu. Podczas chłodzenia badanego kryształu należy wykonywać kontrolne pomiary widm. W momencie, gdy nie stwierdza się żadnych różnic między dwoma następującymi po sobie pomiarami wnioskować można, że próbka osiągnęła żadaną temperaturę (77K). Proces chłodzenia próbki trwa przeciętnie około 40 minut.

Widma w podczerwieni badanych związków rejestrowano w temperaturze pokojowej oraz temperaturze ciekłego azotu, dla światła niespolaryzowanego jak i dla dwóch wzajemnie do siebie prostopadłych polaryzacji promieniowania podczerwonego, przepuszczając wiązkę światła przez polaryzator (polaryzator *Spectra-Tech*), przewidziany dla zakresu podczerwieni w jej średnim zakresie (od  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $400\text{ cm}^{-1}$ ).

### **III. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA**

#### **ROZDZIAŁ 5**

#### **KWAS MRÓWKOWY**

Kwas mrówkowy,  $\text{HCOOH}$ , jest najprostszym związkiem z szeregu homologicznego kwasów karboksylowych, charakteryzującym się temperaturą topnienia  $8.2\text{--}8.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . W temperaturze pokojowej kwas mrówkowy jest bezbarwną, silnie higroskopijną cieczą o drażniącym zapachu. Wspomniane własności fizykochemiczne rozważanego układu modelowego powodują, że pomiar spolaryzowanych widm w podczerwieni kryształów kwasu mrówkowego jest niezwykle trudny i wymaga spełnienia szczególnych warunków w trakcie pomiarów spektralnych. O trudnościach eksperymentalnych świadczy pośrednio fakt braku w literaturze światowej wyników pomiarów spolaryzowanych widm monokrystalicznych próbek kwasu mrówkowego w zakresie w podczerwieni.

Kwas mrówkowy charakteryzuje się wyjątkowo prostą strukturą molekularną, jako że jedynym podstawnikiem przyłączonym do grupy karboksylowej jest atom wodoru. W rezultacie związek ten, obok kwasu octowego, jest najczęściej badanych kwasem monokarboksylowym i nie dziwi fakt tak obszernej literatury poświęconej temu kwasowi [123,162-164,180,272,315-335]. Z racji „oryginalnej” budowy, bogactwa danych eksperymentalnych dotyczących problematyki spektroskopii wiązania wodorowego w literaturze naukowej oraz możliwości uzyskania dobrze wykształconych widm w zakresie częstości pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających,  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$ , omawiany układ molekularny wydaje się być idealnym układem modelowym dla badań spektralnych. Szczególne znaczenie omawianej substancji wynika z faktu istnienia w fazie krystalicznej wodorowo związanych łańcuchów molekuł. Widma w podczerwieni monokrystalicznych próbek kwasu mrówkowego są wyjątkowo istotne w zrozumieniu natury wzajemnych oddziaływań ekscytonowych w układach wiązań wodorowych. Stąd też na wstępie rozważań należy postawić następujące pytania: czy widmo w podczerwieni generowane przez rozpatrywany związek będzie typowym widmem łańcuchowego układu wiązań wodorowych?

Czy słuszne jest założenie, że wszystkie układy łańcuchowe wiązań wodorowych zachowują się spektralnie identycznie i generują zawsze widma o jakościowo podobnym rozkładzie intensywności oraz charakterystycznej strukturze subtelnej? Odpowiedzi na powyżej zadane pytania będę szukać poprzez analizę efektów spektralnych, obserwowanych w widmach podczerwonych kwasu mrówkowego w jego różnych stanach skupienia.

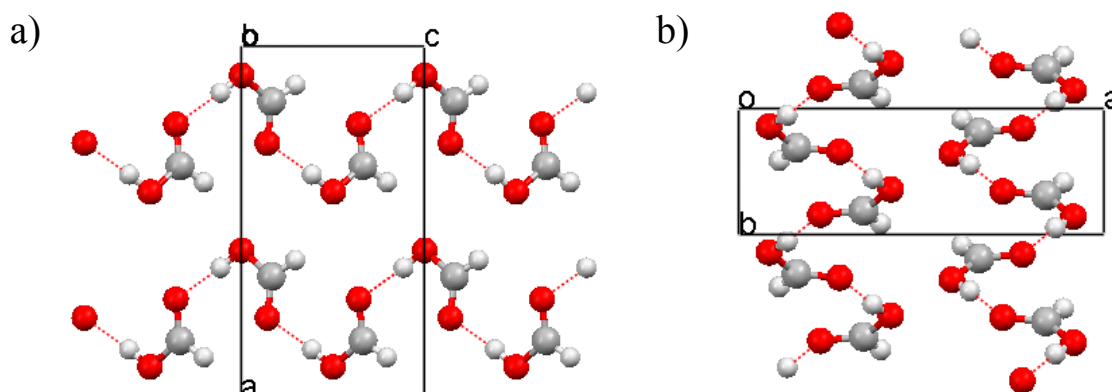
### 5.1. STRUKTURA KRYSTALOGRAFICZNA KWASU MRÓWKOWEGO

Wyjątkowa „uboga” struktura molekularna oraz stosunkowo łatwa dostępność kwasu mrówkowego a także rozwój technik eksperymentalnych, któremu towarzyszył wzrost zainteresowania badaczy budową molekuł sprawiły, że struktura krystalograficzna kwasu mrówkowego była określana kilkakrotnie. Pierwsze badania struktury krystalicznej kwasu mrówkowego zostały przeprowadzone metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, w temperaturze  $-50 \pm 5$  °C w 1953 roku, przez *Holzberga, Posta i Fankuchena* [315]. W roku 1978 *Nahringbauer* [316] ponownie wyznaczył strukturę krystalograficzną omawianego kwasu w temperaturze 98 K. Uzyskane wyniki były podobne do wyznaczonych przez poprzedników, aczkolwiek ze względu na zastosowanie nowocześniejszej aparatury pomiarowej były dokładniejsze. Określenia struktury krystalograficznej kwasu mrówkowego, zdeuterowanego w grupie metinowej i w grupie hydroksylowej, DCOOD, metodą dyfrakcji neutronów, w temperaturze 4.5 K, podjęli się *Albinati, Rouse i Thomas* w roku 1978 [317]. Najnowsze badania struktury krystalicznej kwasu mrówkowego zostały także przeprowadzone metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w warunkach wysokiego ciśnienia (rzędu 0.8(1) GPa) oraz potwierdzone metodami teoretycznymi *ab initio* w 1999r. przez *Allana i Clarka* z Wielkiej Brytanii [318].

Kwas mrówkowy krystalizuje w układzie ortorombowym, o grupie symetrii przestrzennej  $Pna2_1$ , izomorficznej z grupą punktową  $C_{2v}$ . Parametry geometryczne komórki elementarnej wyznaczone w temperaturze 98 K przedstawiają się następująco:  $a = 10.241(1)$  Å;  $b = 3.544(1)$  Å,  $c = 5.356(1)$  Å. Objętość komórki elementarnej jest równa 193.04 Å<sup>3</sup>. Kąty między krawędziami komórki elementarnej  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  wynoszą 90.00 °. W komórce elementarnej znajdują się cztery molekuly ( $Z = 4$ ) [316]. W trakcie krystalizacji z filmu cieczowego kwas mrówkowy rozwija krystalograficzną ścianę  $bc$ .

Molekuly kwasu mrówkowego w kryształach są połączone wiązaniami wodorowymi O–H...O, tworząc płaskie łańcuchy w postaci zygzaków rozmieszczone w przybliżeniu wzdłuż osi krystalicznej  $c$ . Odległość między atomem tlenu, będącym protonodonor, i

a atomem tlenu, który jest protonoakceptorem, wynosi 2.624 Å (O–H 0.862 Å, H···O 1.764 Å, O–H···O 174.82 °). Atom wodoru grupy hydroksylowej jest położony w pozycji *cis* względem karbonylowego atomu tlenu [316]. Ułożenie molekuł w komórce elementarnej kryształu kwasu mrówkowego przedstawiono na Rys. 5.1.



**Rys. 5.1.** Rozmieszczenie łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej kwasu mrówkowego:

a – projekcja sieci wzdłuż osi krystalograficznej *b*

b – projekcja sieci wzdłuż osi krystalograficznej *c*

## 5.2. WCZEŚNIEJSZE STUDIA WIDM W PODCZERWIENI WIAZAŃ WODOROWYCH W KRYSZTAŁACH KWASU MRÓWKOWEGO

Określenie, a następnie opublikowanie struktury krystalograficznej kwasu mrówkowego w 1953 roku przez *Holzberga*, *Posta* i *Fankuchena* [315] stało się początkiem intensywnych badań widm w podczerwieni kryształów omawianego związku. Pierwszymi, którzy zaprezentowali widma w podczerwieni kwasu mrówkowego zmierzone w fazie krystalicznej byli *Chapman* (1956 r.) [321] oraz *Bratož* i wsp. (1956 r.) [322]. Następnie w 1958 roku *Millikan* i *Pitzer* [323] przedstawili widma w podczerwieni kryształów pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego, w zakresie pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$ , zarejestrowane w fazie gazowej jak i krystalicznej (w temperaturze ciekłego azotu). Oczywiście wraz z upływem lat pojawiała się coraz większa liczba prac naukowych poświęconych różnym aspektom struktury kwasu mrówkowego, wykorzystujących coraz to nowsze techniki pomiarów widm w podczerwieni [324,325].

Jak dotąd najbardziej kompleksowe i zaawansowane pomiary widm w podczerwieni kryształów omawianego kwasu zostały przeprowadzone przez *Zelssmanna* oraz *Marechala* [162-164,320,326]. Ponad 30 lat temu wspomniani autorzy zmierzili widma w podczerwieni monokryształów pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego w szerokim zakresie



temperatur tj. od temperatury pokojowej do temperatury ciekłego helu. W latach 70-tych ubiegłego stulecia rejestracja tego rodzaju widm była najbardziej systematycznym podejściem i najbardziej zaawansowanym osiągnięciem eksperymentalnym w spektroskopii w podczerwieni wiązania wodorowego. Pomiaru te zainspirowały dalsze eksperymentalne i teoretyczne studia dotyczące własności spektralnych wodorowo związanych układów molekularnych. Należy jednakże wspomnieć, że otrzymane rezultaty eksperymentalne były ograniczone jedynie do pomiarów widm monokryształów kwasu mrówkowego przy użyciu metody transmisyjnej, stosując światło niespolaryzowane. Na podstawie otrzymanych wyników autorzy dokonali interpretacji tylko jakościowych własności spektralnych kryształów kwasu mrówkowego, rozpatrując je pod kątem elektrycznej anharmoniczności oraz stosując model *rezonansu Fermiego*. Taka uproszczona metoda pomiaru widm krystalicznych wydaje się dziś niewystarczająca, aby dostarczyć wiarygodne i spójne dane do potwierdzenia zasadności nowych modeli teoretycznych, zaproponowanych do ilościowego opisu wiązań wodorowych w widmach w podczerwieni kryształów kwasu mrówkowego.

Pierwsze ilościowe podejście teoretyczne do problemu interpretacji widm w podczerwieni kryształów kwasu mrówkowego zostało przedstawione przez *Flakusa* w 1980r. [272]. Do obliczeń modelowych wzięto pod uwagę pojedynczą komórkę elementarną, zawierającą cztery translacyjnie nierównocenne wiązania wodorowe. Modyfikując teorię *silnego sprzężenia* autor założył, że nośnikiem podstawowych własności spektralnych pasm  $\nu_{O-H}$  w molekuale kwasu mrówkowego jest tetramer wiązań wodorowych, stąd wzajemne oddziaływania ekscytonowe dotyczą wszystkich czterech wiązań wodorowych. Wspomniane podejście teoretyczne włączało mechanizm wzajemnych wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych, obejmujących cztery wiązania wodorowe tetrameru, w formalizm teorii *silnego sprzężenia*. Zastosowany model obliczeń pozwolił na pozornie zadowalająco dobre odtworzenie kształtu pasm widm uzyskanych w drodze obliczeń w porównaniu z odpowiednimi widmami eksperymentalnymi.

Dotychczasowe rezultaty obliczeń modelowych dostarczyły ilościowej interpretacji rezultatów eksperymentalnych uzyskanych jednakże przez zastosowanie uproszczonych metod eksperymentalnych. Stąd też oczywiste jest, że nie było możliwe uzyskanie zadowalającego rozwiązania teoretycznych problemów dotyczących związku pomiędzy dynamiką układów wiązań wodorowych i własnościami spektralnymi układów molekularnych. Stosowane dotychczas modele teoretyczne nie są do dziś na tyle wiarygodne, by wyjaśnić różne efekty spektralne m. in. względnie silną ewolucję temperaturową kształtu pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  towarzyszącą zmianom temperatury. Również związek pomiędzy widmami

fazy gazowej i krystalicznej lub ciekłej kwasu mrówkowego, jak dotąd, pozostaje całkowicie niewyjaśniony.

W świetle wszystkich powyżej przytoczonych faktów wydawał się celowym i ważnym pomiar spolaryzowanych widm w podczerwieni wiązań wodorowych w kryształach kwasu mrówkowego. Projekt badawczy objął również badania spolaryzowanych widm monokryształów pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego: DCOOH, HCOOD i DCOOD. Oczekiwano, że w ten sposób mogą być ujawnione nowe, różnorodne efekty izotopowe H/D na czele z efektami rozcieńczenia izotopowego w widmach krystalicznych. Celem projektu badawczego było uzyskanie najpełniejszych informacji o mechanizmie generacji pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  w widmach monokryształów kwasu mrówkowego, co pozwoliłoby na zweryfikowanie adekwatności modeli teoretycznych, zaproponowanych dla ilościowej interpretacji widm kryształów kwasu mrówkowego, w stosunku do widm zmierzonych w innych stanach skupienia.

### 5.3. WYNIKI POMIARÓW WIDM PODCZERWONYCH KWASU MRÓWKOWEGO

#### 5.3.1. Badania wstępne

Wstępne badania objęły pomiary widm podczerwonych kryształów kwasu mrówkowego, czystego izotopowo jak i kryształów trzech jego deuterowych pochodnych, DCOOH, HCOOD, DCOOD, zarówno w fazie gazowej jak i fazie ciekłej. Otrzymane widma wiązań wodorowych i deuterowych w zakresie pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  próbek gazowych i ciekłych, porównane z widmami monokrystalicznych próbek izotopomerów kwasu mrówkowego, przedstawiono na **Rys. 5.2 – 5.5**.

Porównanie widm kwasu mrówkowego zmierzonych dla różnych stanów skupienia pozwala zauważyć znaczne różnice rozkładów intensywności i struktur subtelnych w analizowanym zakresie spektralnym. Ten fakt jest związany z istotnymi zmianami struktur przestrzennych asocjatów kwasu mrówkowego odpowiedzialnymi za generację widm, towarzyszącymi przejściom fazowym (cykliczne dimery – łańcuchy wiązań wodorowych).

Widma próbek zmierzonych w fazie gazowej i ciekłej wykazują typowy dla wszystkich kwasów karboksylowych charakter dimerowy, odzwierciedlony zwłaszcza w dwugąłęziowej strukturze subtelnej pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  [161,168,322,323,336]. Po stronie krótkofalowej każdego z tych pasm występuje częściowo rozmyta, intensywna gałąź widmowa zaś po stronie długofalowej znajdują się mniej intensywne linie widmowe, dobrze

wykształconej, regularnej progresji niskiej częstości. Pasma  $\nu_{\text{O-H}}$  w widmach próbek izotopomerów HCOOH i DCOOH obejmują zakres częstości 3400-2400  $\text{cm}^{-1}$ . W przypadku próbek HCOOD i DCOOD pasma deuteronowych drgań rozciągających,  $\nu_{\text{O-D}}$ , pojawiają się w zakresie częstości 2600-1900  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza widm próbek izotopomerów kwasu mrówkowego zarejestrowanych w fazie gazowej pozwala zauważyć, że oprócz pasm generowanych przez silne wiązania protonowe,  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ , występują także pasma składające się z dwóch linii spektralnych o częstościach odpowiednio: 3585 i 3550  $\text{cm}^{-1}$  (HCOOH) oraz 3582 i 3554  $\text{cm}^{-1}$  (DCOOH) (**Rys. 5.2 – 5.3**). Pojawienie się tych linii łączy się z istnieniem w próbkach izotopomerów kwasu mrówkowego wolnych grup hydroksylowych, cząsteczek niezwiązanych wodorowo.

Obserwowana zmiana własności spektralnych pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$ , towarzysząca kolejnym przejściom fazowym (gaz – ciecz – faza krystaliczna) jest wyjątkowa, rzadko spotykana i nie ma odpowiednika w widmach w podczerwieni innych wodorowo związanych układów molekularnych, które w warunkach eksperymentalnych (293 K, 1013 hPa) bardzo często występują w postaci krystalicznej.

### 5.3.2. Pomiary spolaryzowanych widm monokryształów kwasu mrówkowego

Kolejnym etapem pracy badawczej były pomiary spolaryzowanych widm monokryształów izotopomerów kwasu mrówkowego. Należy podkreślić, że rejestracja wspomnianych widm była niezwykle trudnym przedsięwzięciem, przede wszystkim ze względu na własności fizykochemiczne kwasu mrówkowego, ale i na ograniczenia natury technicznej oraz panujące w naszej strefie geograficznej warunki atmosferyczne. Stąd też realizacja omawianego projektu eksperymentalnego jest ewenementem na skalę światową. Pomiary monokrystalicznych próbek przeprowadzono w szerokim zakresie temperatur (od 273K do 77K) dla różnych polaryzacji światła podczerwonego. Podobne pomiary przeprowadzono dla próbek substancji po rozcieńczeniu izotopowym deuterem.

Spolaryzowane widma dla kryształów molekularnych pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego w zakresie częstości protonowych i deuteronowych drgań rozciągających wiązania wodorowego,  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$ , zmierzone dla dwóch wzajemnie do siebie prostopadłych polaryzacji światła podczerwonego, w temperaturze 273K, przedstawiono na **Rys. 5.6 – 5.9**. Analogiczne spolaryzowane widma tych samych próbek, zarejestrowane w tym samym zakresie częstości, w temperaturze ciekłego azotu, zostały zaprezentowane na **Rys. 5.10 – 5.13**.

Wpływ zmiany kierunku polaryzacji światła podczerwonego na widma podczerwone monokryształów pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego, zmierzone w temperaturze ciekłego azotu w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , po częściowej wymianie izotopowej H/D w obrębie grup O-H mostków wodorowych, przedstawiono kolejno na **Rys. 5.14 – 5.17**. Zaprezentowane pasma  $\nu_{O-H}$  próbek rozcieńczonych izotopowo deuterem w wiązaniach wodorowych, pochodzą od pozostałych w próbce po wymianie izotopowej H/D protonów i są określane mianem pasm *szczątkowych*  $\nu_{O-H}$ . Podobnie pasma  $\nu_{O-D}$  generowane przez pozostałe w próbce deuterony, po rozcieńczeniu izotopowym próbki wodorem, nazywane są pasmami *szczątkowymi*  $\nu_{O-D}$ . W przypadku, gdy stopień zachodzącej w próbce wymiany izotopowej H/D jest wysoki (powyżej 90%) pasma  $\nu_{O-D}$  można z dobrym przybliżeniem traktować jako pasma substancji czystej izotopowo.

Na **Rys. 5.18 – 5.21** przedstawiono wpływ zmian temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  widm podczerwonych monokrystalicznych próbek pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego.

#### 5.4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ SPEKTRALNYCH

##### 5.4.1. Analiza kształtów pasm $\nu_{O-H}$ i $\nu_{O-D}$ w widmach pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego

Spolaryzowane widma pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego, zmierzone w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , wykazują typowy dla łańcuchowych układów wiązań wodorowych kształt ich struktury subtelnej. Pasma wiązań wodorowych,  $\nu_{O-H}$ , jak i deuterowych,  $\nu_{O-D}$ , posiadają dwugałęziową strukturę subtelną, o charakterystycznym układzie gałęzi widmowych. W części krótkofalowej, pasma  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  mają postać regularnej, dobrze wykształconej progresji wysokiej częstości, natomiast w części długofalowej charakteryzują się one bardziej zwartą strukturą subtelną, z tendencją do rozmycia. Ponadto, gałąź położona przy niższej częstości wykazuje zazwyczaj wyższą intensywność integralną, w porównaniu z pozostałą częścią pasma.

Porównanie kształtów pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , monokrystalicznych i ciekłych próbek pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego, pozwala zauważyć znaczące różnice rozkładów intensywności w widmach rozważanych układów molekularnych w dwóch różnych stanach skupienia. Pasma  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  monokrystalicznych próbek są przesunięte w kierunku niższych częstości o ok.  $400\text{ cm}^{-1}$  w stosunku do położenia odpowiednich pasm,

zmierzonych dla próbek ciekłych. Ten efekt dowodzi, że wiązania wodorowe  $O-H\cdots O$  są zauważalnie silniejsze w fazie krystalicznej niż w fazie gazowej czy ciekłej. Podobny związek pomiędzy energiami wiązania wodorowego w dwóch fazach kwasu mrówkowego, stałej i ciekłej, był obliczony metodami *ab initio* [330].

Własności spektralne pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  próbek czystych izotopowo i pasm *szczątkowych* próbek rozcieńczonych izotopowo, wykazują bardzo duże podobieństwo. Pasma *szczątkowe*,  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , posiadają zbliżony kształt struktury subtelnej, szerokości połówkowe oraz względny rozkład intensywności gałęzi krótko- do długofalowej.

#### 5.4.2. Efekty dichroizmu liniowego w widmach kryształów molekularnych pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego

Spolaryzowane widma pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego wykazują efekty dichroizmu liniowego dwóch rodzajów: podstawowy efekt polaryzacyjny i tzw. efekt polaryzacyjny „drugiego rodzaju”.

Podstawowy efekt polaryzacyjny związany jest z czynnikami geometrycznymi, a więc z orientacją wektora pola elektrycznego  $E$  wiązki światła podczerwonego względem przestrzennie zorientowanych łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej, w warunkach eksperymentalnych. Ten efekt dichroizmu liniowego jest powodem różnicy intensywności składowych polaryzacyjnych pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ . W przypadku spolaryzowanych widm mierzonych dla ściany  $bc$ , w zakresie częstości  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  najbardziej intensywną składową polaryzacyjną uzyskuje się dla orientacji wektora  $E$  równoległej do osi krystalicznej  $c$ . Znacznie słabsze komponenty obydwu pasm były mierzone dla polaryzacji prostopadłej do tego kierunku (równoległej do osi krystalograficznej  $b$ ).

W widmach kryształów pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego, w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , można zauważyć także efekty dichroizmu liniowego „drugiego rodzaju” różnicujące obydwie gałęzie składowe pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ . Spolaryzowane widma zmierzone dla dwóch wzajemnie do siebie prostopadłych kierunków polaryzacji światła podczerwonego wykazują nieproporcjonalny rozkład intensywności gałęzi długofalowej do gałęzi krótkofalowej. Tę nieproporcjonalność można zaobserwować porównując własności polaryzacyjne widm przedstawionych w pełnej skali (**Rys. 5.6-5.13**).

Pasma *szczątkowe*  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  wykazują zarówno podstawowy efekt polaryzacyjny, związany z orientacją przestrzenną wiązań wodorowych w sieci krystalicznej jak i efekt „drugiego rodzaju”, odzwierciedlony w innych stosunkach intensywności gałęzi długofalowej

do gałęzi krótkofalowej, przy porównaniu obydwu składowych polaryzacyjnych. Zaobserwowane efekty polaryzacyjne w pasmach  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  próbek czystych jak i rozcieńczonych izotopowo, świadczą o niejednorodności natury pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających.

#### **5.4.3. Efekty temperaturowe w widmach kryształów molekularnych pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego**

Porównanie widm podczerwonych próbek czystych izotopowo pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego zarejestrowanych w zakresie pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , w dwóch różnych temperaturach (273K i 77K), wskazuje na niejednorodną naturę rozważanych pasm. Obydwa pasma,  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , składają się z dwóch gałęzi spektralnych o odmiennej reakcji na zmiany temperatury. Obniżenie temperatury wywołuje nieproporcjonalne zmiany intensywności poszczególnych składowych każdego z pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ . W części długofalowej każdego z pasm rozważanych związków obserwowany jest znaczny wzrost intensywności, podczas gdy intensywność gałęzi krótkofalowej pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  zasadniczo się nie zmienia. W przypadku składowej wysokiej częstości obniżenie temperatury powoduje jedynie wyostrenie kształtu konturu pasma (**Rys. 5.18-5.21**).

W przypadku wszystkich pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego obniżeniu temperatury towarzyszy lekkie zwężenie i wyostrenie poszczególnych linii spektralnych oraz subtelne przesunięcie pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , w kierunku niższych częstości.

#### **5.4.4. Efekty rozcieńczenia izotopowego w pasmach $\nu_{O-H}$ i $\nu_{O-D}$ kryształów kwasu mrówkowego**

Rezultatem wymiany izotopowej H/D w grupach karboksylowych izotopomerów kwasu mrówkowego, HCOOH i DCOOH, w widmach kryształów jest pojawienie się pasma o porównywalnej szerokości połówkowej, leżącego przy częstościach niższych względem pasma  $\nu_{O-H}$  ok. 1.35 razy, które odpowiada deuteronowym drganiom rozciągającym. Pasma  $\nu_{O-D}$  mają dwugałęziową strukturę i wykazują jakościowo podobne zależności polaryzacyjne oraz temperaturowe jak odpowiadające im pasma  $\nu_{O-H}$  (**Rys. 5.14 – 5.15**).

Porównanie kształtu pasma  $\nu_{O-H}$ , niezdeuterowanych w mostku wodorowym pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego, HCOOH i DCOOH, z kształtami pasm *szczątkowych*  $\nu_{O-H}$  kryształów poddanych wymianie izotopowej H/D w obrębie wiązań

wodorowych pozwala spostrzec, iż pasma generowane przez drgania rozciągające wiązanie O–H są do siebie podobne. Można zauważyć, że pasmo *szczątkowe*  $\nu_{O-H}$  pojawia się nawet przy bardzo dużym stopniu wymiany wodoru na deuter (10%H: 90%D) zaś jego kształt, pomimo tak znacznego stopnia rozcieńczenia izotopowego, nie zmienia się. *Szcątkowe* pasmo  $\nu_{O-H}$  wykazuje również identyczne własności polaryzacyjne i temperaturowe jak pasmo  $\nu_{O-H}$  czystego izotopowo kryształu.

Podobne jakościowo uwagi dotyczą własności pasm *szczątkowych*  $\nu_{O-D}$ , mierzonych dla próbek o stosunkowo niskiej zawartości deuterionów w mostkach wodorowych w kryształach, i porównywanych z pasmami  $\nu_{O-D}$  czystych izotopowo próbek HCOOD i DCOOD. Zaobserwowano, że pasma *szczątkowe*  $\nu_{O-D}$  mają zbliżone własności polaryzacyjne i temperaturowe do własności pasm  $\nu_{O-D}$  czystych izotopowo próbek HCOOD i DCOOD (**Rys. 5.16-5.17**).

Powyżej przedstawione spostrzeżenia świadczą o nielosowym rozkładzie izotopów wodoru w sieci krystalicznej pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego tzn. następuje grupowanie się tego samego rodzaju izotopów wodoru w określonych fragmentach łańcucha wiązań wodorowych z utworzeniem specyficznych *domen*. Wynikiem wpływu *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*, odpowiedzialnych za ten nielosowy rozkład izotopów wodoru, jest zachowanie wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych (tzn. w stanie wibracyjnie wzbudzonym) pomiędzy sąsiadującymi, blisko siebie położonymi wiązaniami wodorowymi, zawierającymi identyczne izotopy wodoru.

#### 5.4.5. Wybór układu modelowego dla ilościowej interpretacji widm wiązania wodorowego w podczerwieni

Wszystkie powyżej wymienione efekty spektralne wydają się kluczowe dla właściwego zrozumienia mechanizmu generacji widm w podczerwieni kryształów kwasu mrówkowego. Efekty te dowodzą, że najsilniejsze sprzężenia ekscytonowe, w sieci krystalicznej rozważanego kwasu, dotyczą sąsiadujących wiązań wodorowych komórki elementarnej z jednego łańcucha zasocjowanych molekuł kwasu. Świadczy o tym także niezmiennosc kształtu pasm *szczątkowych*  $\nu_{O-D}$  i  $\nu_{O-D}$ , będąca wynikiem porównania własności spektralnych kryształów czystych izotopowo z odpowiednimi własnościami spektralnymi kryształów rozcieńczonych izotopowo.

Brak zmian struktury subtelnej pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  korelujących z rosnącym stopniem wymiany izotopowej H/D w mostkach wodorowych próbek HCOOH i DCOOH (lub

deuteronowych w przypadku HCOOD i DCOOD) jest w istotnej sprzeczności z teorią *ekscytonową*. Zgodnie ze wspomnianą teorią, za własności spektralne omawianego układu odpowiadać powinny cztery nierównocenne wiązania wodorowe w komórce elementarnej. W tej sytuacji wartości energii wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych, istniejących pomiędzy kolejnymi parami oddziałujących między sobą wzajemnie wiązań wodorowych, powinny ulec modyfikacji na skutek rozcieńczenia izotopowego. Rozpatrując statystykę losowego rozkładu protonów i deuteronów wydaje się całkowicie nierealne, aby zakładać niezmiennosc oddziaływań ekscytonowych w układzie wiązań wodorowych, kiedy tylko ok. 20-25% protonów pozostało w częściowo zdeuterowanej próbce. W przypadku, gdy średnio mniej niż jedno wiązanie wodorowe na komórkę elementarną kwasu mrówkowego zawiera proton raczej nie należy spodziewać się (zakładając w pełni losowy rozkład izotopów wodoru pomiędzy mostki wodorowe sieci krystalicznej), że oddziaływania ekscytonowe pomiędzy wiązaniami wodorowymi sieci krystalicznej pozostaną niezmienione. W oparciu o wcześniejszą analizę widm w podczerwieni wodorowo i deuteronowo związanych kryształów molekularnych imidazolu, pirazolu oraz 3- i 4-pirydynoaldoksymu wiadomo jednak, że nawet dla stosunku rozcieńczenia izotopowego rzędu 20-25%H i 75-80%D, najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe, odpowiedzialne za własności spektralne rozważanego układu molekularne, pozostają niezmienione [298,301,302].

Widma w podczerwieni kryształów kwasu mrówkowego, mierzone w szerokim zakresie zmienności stopnia rozcieńczenia izotopowego, wykazują niezmiennosc kształtu pasm *szczątkowych*  $\nu_{O-H}$ , aż do granicy ich wykrywalności. Podobna obserwacja dotyczy także efektu temperaturowego. Zatem biorąc pod uwagę symetrię translacyjną sieci krystalicznej najbardziej adekwatnym modelem do jakościowego opisu widm krystalicznych mierzonych w rozcieńczeniu izotopowym jest liniowy dimer, składający się z dwóch wiązań wodorowych, połączonych między sobą jak „*głowa do ogona*” (*tail-to-head*). Ten uproszczony model przedstawia podstawowe własności spektralne kryształu, zastępując bardziej ogólny model, który rozważa wzajemne sprzężenia ekscytonowe obejmujące wszystkie cztery wiązania wodorowe z komórki elementarnej kwasu mrówkowego. Model dimerowy także pozwala dostatecznie wyjaśnić strukturę subtelną i własności polaryzacyjne pasm *szczątkowych*  $\nu_{O-H}$  a także wytłumaczyć *niekonwencjonalne* efekty izotopowe H/D, w widmach deuteronowo związanych kryształów, zmierzone w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{O-D}$ .

W oparciu o model *silnego sprzężenia* dla liniowego, zgiętego dimeru wiązań wodorowych wiadomo, że niżej energetyczna gałąź pasma *szczątkowego*  $\nu_{O-H}$  powinna być związana z protonowym drganiem rozciągającym pełnosymetrycznym tzw. drganiem w *fazie*.



Wzbudzenie tego drgania w podczerwieni jest dozwolone regułami symetrii, zarówno dla zgiętego dimeru jak i idealnie liniowego dimeru o symetrii osiowej. Krótkofalowa gałąź pasma *szczątkowego*  $\nu_{O-H}$  odnosi się do protonowego drgania rozciągającego w *przeciw-fazie*, które jest nieaktywne w podczerwieni dla idealnie liniowego dimeru wiązań wodorowych. Kiedy struktura dimeru odbiega od idealnie osiowej symetrii, wtedy reguły wyboru słabną i zabronione przejście się dozwala.

Biorąc pod uwagę złożony efekt dichroizmu liniowego, jak i efekt temperaturowy obserwowany w pasmach *szczątkowych*  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  próbek kwasu mrówkowego rozcieńczonych izotopowo, ideę monomerycznego układu wiązań wodorowych jako źródła krystalicznych własności spektralnych należy odrzucić. Dla układów składających się z pojedynczych, izolowanych wiązań wodorowych wszystkie współczesne, najbardziej zaawansowane, modele teoretyczne przewidują jednorodne własności spektralne w pełnym zakresie częstości każdego z analizowanych pasm.

W oparciu o przytoczone wyżej efekty spektralne oraz efekty rozcieńczenia izotopowego, obserwowane w pasmach  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , monokrystalicznych próbek kwasu mrówkowego, istnienie tetrameru wiązań wodorowych z protonem w każdym wiązaniu wodorowym tego układu również wydaje się raczej mało prawdopodobne, podczas gdy występowanie układu dimerowego (liniowego, zgiętego dimeru wiązań wodorowych) jest statystycznie znacznie bardziej prawdopodobne.

#### 5.4.5.1. Model liniowego dimeru wiązań wodorowych

Przyjęcie liniowego dimeru wiązań wodorowych jako adekwatnego układu modelowego do opisu własności spektralnych rozcieńczonych izotopowo kryształów kwasu mrówkowego pozostaje w zgodzie z rezultatami wcześniejszych rozważań, dotyczących procesów tak zwanej *samoorganizacji izotopowej* H/D, w układach o łańcuchowym ułożeniu wiązań wodorowych [295,298,301,302]. W próbkach krystalicznych kwasu mrówkowego HCOOH i DCOOH badanych nawet dla wysokiego stopnia rozcieńczenia izotopowego, *szczątkowe* (niewymienione) protony w próbce są najbardziej prawdopodobnie pogrupowane w pewnych fragmentach łańcucha tj. w tak zwanych *domenach*, dzięki istnieniu *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*, działających w układach wiązań wodorowych. Mechanizm tych oddziaływań jest natury wibronowej [243,294]. Takie rozmieszczenie *szczątkowych* protonów w izotopowo wymienionych kryształach jest energetycznie bardziej uprzywilejowane [298,301].

W sytuacji występowania *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* wibracyjne sprzężenia ekscytonowe, w układach wiązań wodorowych, pozostają przynajmniej częściowo niezmienione zaś izotopowe rozcieńczenie kryształów nie zmienia podstawowych efektów polaryzacyjnych obserwowanych w widmach w podczerwieni kwasu mrówkowego. A zatem wspomniane niekonwencjonalne *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* obejmują wiązania wodorowe wyłącznie z identycznymi izotopami wodoru. Ponadto wysoce prawdopodobny jest brak koordynacji pomiędzy *domenami* sąsiadujących łańcuchów, korelujący z zanikiem sprzężeń ekscytonowych obejmujących wiązania wodorowe sąsiadujących łańcuchów jednej komórki elementarnej. Stąd aktywne pozostają tylko sprzężenia ekscytonowe obejmujące sąsiadujące wiązania wodorowe z danego łańcucha komórki elementarnej. W rezultacie rozcieńczenie izotopowe tylko częściowo może upraszczać strukturę subtelną pasma  $\nu_{O-H}$ , z powodu rozprężenia sprzężeń ekscytonowych pomiędzy wiązaniami wodorowymi należącymi do dwóch sąsiadujących łańcuchów wiązań wodorowych z tej samej komórki elementarnej. Należy zauważyć, że zaprezentowane widma w podczerwieni rozcieńczonych izotopowo próbek nie dostarczają w pełni przekonujących dowodów dotyczących rozprężenia wspomnianych międzyłańcuchowych oddziaływań ekscytonowych. To uzasadnia przyjęcie modelu dimerowego do zrozumienia natury widm w podczerwieni kryształów kwasu mrówkowego.

#### 5.4.5.2. Model tetrameru wiązań wodorowych

W ramach teorii *ekscytonowej* [274,275] źródłem podstawowych własności spektralnych kryształów molekularnych jest komórka elementarna. W przypadku kwasu mrówkowego nośnikiem własności spektralnych powinien być układ tetramerowy, składający się z czterech translacyjnie nierównocennych wiązań wodorowych, przy czym każda para sąsiadujących wiązań wodorowych (tj. liniowy dimer) należeć powinna do jednego z dwóch łańcuchów wiązań wodorowych występujących w komórce elementarnej. Analiza grupowo-teoretyczna tetrameru kwasu mrówkowego, opisanego grupą punktową  $C_{2v}$  wskazuje na obecność czterech rodzajów protonowych drgań normalnych o symetriach:  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  oraz  $B_2$  (Tabela 5.1). Drgania o symetrii  $A_1$ ,  $B_1$  oraz  $B_2$  są aktywne w podczerwieni zgodnie z regułami symetrii, podczas gdy drganie o symetrii  $A_2$  jest nieaktywne w podczerwieni.

**Tabela 5.1.**Tabela charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych grupy punktowej  $C_{2v}$  [337]

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz,$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_y$	$yz$

Według teorii *ekscytonowej*, w ramach przybliżenia *silnego sprzężenia ekscytonowego* [274,275], w widmach w podczerwieni kryształów kwasu mrówkowego powinny być obecne trzy składowe pasma  $\nu_{O-H}$  będące rezultatem przejść wibracyjnych prowadzących do trzech stanów wzbudzonych,  $A_1$ ,  $B_1$  oraz  $B_2$  protonowych drgań rozciągających. Składowe pasma  $\nu_{O-H}$  powinny silnie różnić się od siebie własnościami polaryzacyjnymi ich wektorów momentów przejść, kolejno równoległych do jednego z trzech wzajemnie prostopadłych parametrów sieciowych,  $a$ ,  $b$  lub  $c$ , komórki elementarnej.

Zgodnie z powyższą teorią w warunkach eksperymentalnych (stosując niespolaryzowaną wiązkę światła podczerwonego skierowaną prostopadle względem płaszczyzny krystalograficznej  $bc$ ) w widmach monokrystalicznych próbek kwasu mrówkowego powinno się rejestrować tylko dwie składowe pasma  $\nu_{O-H}$  przyporządkowane przejściom do stanów wzbudzonych drgań o symetrii  $A_1$  i  $B_2$ . Z polaryzacją promieniowania podczerwonego przechodzącego przez ścianę  $bc$  omawianych kryształów kwasu mrówkowego wiązać się powinien silny efekt dichroizmu liniowego „drugiego rodzaju”, różnicujący własności polaryzacyjne obydwu gałęzi składowych pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ . Efekt ten powinien zanikać w miarę rozcieńczenia izotopowego w kryształach.

Okazuje się jednak, że zarejestrowany efekt polaryzacyjny „drugiego rodzaju” w widmach monokrystalicznych próbek kwasu mrówkowego (Rys. 5.6-5.17) jedynie stosunkowo słabo, chociaż zauważalnie, różnicuje własności spektralne pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ . Omawiany efekt spektralny świadczy zatem o tym, że za generowanie widm w podczerwieni monokrystalicznych próbek kwasu mrówkowego jest odpowiedzialna inna, mniejsza jednostka strukturalna aniżeli tetramer wiązań wodorowych. Dowodzi tego również efekt rozcieńczenia izotopowego H/D, ukazujący niezmiennosć widm kryształów towarzyszącą rozcieńczeniu izotopowemu. Takie zachowanie kryształu możliwe jest tylko wtedy, gdy nośnikiem jego własności spektralnych jest liniowy dimer wiązań wodorowych, niesprzężony z pozostałymi tego typu dimerami w sieci krystalicznej.

## 5.5. OBLICZENIA MODELOWE KSZTAŁTÓW PASM $\nu_{O-H}$ I $\nu_{O-D}$

Analiza struktury subtelnej oraz własności spektralnych pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  obserwowanych w widmach podczerwonych kryształów kwasu mrówkowego pozwala zauważyć ich duże podobieństwo do widm typowych dla łańcuchowych układów wiązań wodorowych np. imidazolu [301], pirazolu [298], 3-pirydynoaldoksymu [302], 4-pirydynoaldoksymu [302] oraz 4-merkaptopirydyny [295]. Na tej podstawie można wstępnie przyjąć, że modelem adekwatnym do odtworzenia struktury subtelnej pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  jest model liniowego dimeru wiązań wodorowych.

Obliczenia modelowe, mające na celu odtworzenie kształtów konturów pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , przeprowadzono w oparciu o teorię *silnego sprzężenia* dla zgiętego, liniowego dimeru wiązań wodorowych z użyciem programu *DIMER* [273]. W ramach teorii *silnego sprzężenia* zakłada się anharmoniczne sprzężenie wysokoenergetycznego drgania protonowego  $\nu_{O-H}$ , z drganiem o niskiej częstotliwości, rozciągającym cały mostek wodorowy  $O\cdots O$ , które decyduje o kształcie struktury subtelnej pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ . W rezultacie, pasma  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  można traktować jako superpozycję dwóch składowych, generowanych przez wzbudzenie dwóch rodzajów protonowych drgań rozciągających tj.:

- drgania pełnosymetrycznego, tzw. drgania „w fazie”, związanego z długofalową gałęzią pasma  $\nu_{O-H}$ . Pasma „minus”, odpowiadające drganiom protonu „w fazie”, odnosi się do przejścia dozwolonego regułami symetrii, w idealnie liniowym dimerze. Przejście to jest odpowiedzialne za generację gałęzi pasma  $\nu_{O-H}$ , o rozmytej strukturze subtelnej, charakteryzującej się większą intensywnością integralną, aniżeli gałąź generowana przez wzbudzenie drgania niepełnosymetrycznego. Przejściu do wzbudzonego stanu pełnosymetrycznych drgań protonowych towarzyszy zmiana wibracyjnego momentu przejścia, równoległego do kierunku łańcucha wiązań wodorowych.
- drgania niepełnosymetrycznego, tzw. drgania „w przeciwfazie”, związanego z krótkofalową gałęzią pasma  $\nu_{O-H}$ . Pasma „plus”, odpowiadające drganiom protonu „w przeciwfazie”, odnosi się do przejścia zabronionego przez wibracyjne reguły wyboru dla przejść w podczerwieni. Uaktywnienie wspomnianego przejścia, w idealnie liniowym dimerze wiązań wodorowych, następuje poprzez dynamiczne sprzężenia pomiędzy protonowymi drganiami rozciągającymi a ruchami elektronowymi (wibronowy mechanizm łamania reguł wyboru [243,252,294]). Gałąź

krótkofalowa pasma generowana przez to drganie posiada zazwyczaj dobrze wykształconą progresję widmową oraz charakteryzuje się mniejszą intensywnością integralną, w porównaniu z gałęzią generowaną przez przejście dozwolone. Przejście do wzbudzonego stanu niepełnosymetrycznych drgań protonowych powoduje zmianę wibracyjnego momentu przejścia, w kierunku prostopadłym do kierunku łańcucha wiązań wodorowych.

Zgodnie z formalizmem teorii *silnego sprzężenia* kształt pasma  $\nu_{O-H}$  dimeru wiązań wodorowych zależy od parametrów sprzężenia, z których każdy ma ściśle zdefiniowane znaczenie fizyczne:

- parametru dystorsji  $b_H$ , opisującego zmianę w geometrii równowagowej mostka wodorowego podczas wzbudzenia wysokoenergetycznych protonowych drgań rozciągających  $\nu_{O-H}$ ,
- parametrów oddziaływania rezonansowego  $C_0$  i  $C_1$ , które są odpowiedzialne za wzajemne oddziaływania pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi w dimerze. Parametry  $C_0$  i  $C_1$  są kolejnymi współczynnikami rozwinięcia całki oddziaływania rezonansowego  $C$  względem współrzędnych normalnych, opisujących drgania o niskiej częstotliwości  $\nu_{O...O}$  wiązań wodorowych:

$$C = C_0 + C_1 Q_1$$

gdzie:  $Q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_A + Q_B)$ , opisuje pełnosymetryczną współrzędną normalną drgań o niskiej częstotliwości rozciągających mostki wodorowe w dimerze.

Parametry  $b_H$  i  $C_1$  są bezpośrednio związane z szerokością pasma  $\nu_{O-H}$  w widmie zasocjowanych wiązań wodorowych. Parametr  $C_0$  określa rozszczepienie składowych pasma  $\nu_{O-H}$  w widmie podczerwonym układu wiązań wodorowych związanych z przejściami do stanów o różnej symetrii drgań protonowych

Dla parametru dystorsji  $b_H$ , dla podstawienia protonu deuteronom w dimerze, teoria przewiduje zmniejszenie jego wartości według zależności:  $b_H = \sqrt{2} b_D$ . W przypadku parametrów oddziaływania rezonansowego,  $C_0$  i  $C_1$ , przy odtwarzaniu kształtu pasma deuterowego, efekt izotopowy polega na zmniejszeniu ich wartości od 1 do  $\sqrt{2}$  razy.

Na **Rys. 5.22 – 5.25** przedstawione zostały wyniki obliczeń modelowych, wykonanych w oparciu o teorię *silnego sprzężenia*, odtwarzających w sposób ilościowy kształty pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  obserwowanych w widmach podczerwonych monokrystalicznych

próbek, pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego. Parametry sprzężenia dla konturów pasma  $\nu_{O-H}$  mają następujące wartości:

- HCOOH:  $b_H = 0.7$ ,  $C_0 = 1.1$ ,  $C_1 = -0.6$ ,  $F^+ = 1.0$ ,  $F^- = 1.0$ ,  $\Omega_{O\cdots O} = 180 \text{ cm}^{-1}$ ,
- DCOOH:  $b_H = 0.7$ ,  $C_0 = 1.1$ ,  $C_1 = -0.6$ ,  $F^+ = 1.0$ ,  $F^- = 1.0$ ,  $\Omega_{O\cdots O} = 180 \text{ cm}^{-1}$ .

Kontur pasma  $\nu_{O-D}$  pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego odtworzono przy użyciu następujących parametrów sprzężenia:

- HCOOD:  $b_D = 0.3$ ,  $C_0 = 0.9$ ,  $C_1 = -0.5$ ,  $F^+ = 1.0$ ,  $F^- = 1.0$ ,  $\Omega_{O\cdots O} = 160 \text{ cm}^{-1}$ ,
- DCOOD:  $b_D = 0.5$ ,  $C_0 = 0.9$ ,  $C_1 = -0.5$ ,  $F^+ = 1.0$ ,  $F^- = 1.0$ ,  $\Omega_{O\cdots O} = 100 \text{ cm}^{-1}$ .

Porównanie własności spektralnych widm, obliczonych i eksperymentalnych, pozwala spostrzec zadowalająco dobre odtworzenie dwugałęziowej struktury subtelnej pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  w łańcuchach kwasu mrówkowego. Obliczenia modelowe pozwalają zrekonstruować podstawowe własności każdego z pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , a w szczególności kształt konturu pasm oraz ich rozkład intensywności. Długofalowa gałąź każdego pasma  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , związana z pełnosymetrycznym drganiem protonu (w *fazie*), została odtworzona jako tzw. pasmo „*minus*” natomiast gałąź krótkofalowa każdego z omawianych pasm, odpowiadająca protonowym drganiom niepełnosymetrycznym (w *przeciw-fazie*), została zreprodukowana przez pasmo „*plus*”. Promocja pasma „*plus*” następuje dzięki odejściu od symetrii osiowej dimeru (wiązania wodorowe w sieci krystalicznej kwasu mrówkowego połączone są ze sobą tworząc powyginany *zygzak*), a także w drodze działania wibronowego mechanizmu łamania reguł wyboru. Założenie dwugałęziowej struktury omawianych pasm pozwala zatem na zrozumienie obserwowanych w widmach efektów polaryzacyjnych i temperaturowych. Tę koncepcję można poprzeć analizując jakościowo kształty pasm deuteronowych drgań rozciągających,  $\nu_{O-D}$ , po wprowadzeniu odpowiednich modyfikacji.

Wartości parametrów sprzężenia, zastosowane podczas odtwarzania widm eksperymentalnych, nie są w pełni zgodne z teoretycznie przewidywanym związkiem pomiędzy wartościami parametrów dystorsji  $b_H$  i  $b_D$ . Ta rozbieżność jest prawdopodobnie konsekwencją zmiany wielkości kwantu drgań rozciągających o niskiej częstotliwości,  $\nu_{O\cdots O}$ , charakteryzujących różne izotopomery kwasu mrówkowego [329].

Modelowe obliczenia, w ramach teorii *silnego sprzężenia*, potwierdzają trafność wyboru liniowego dimeru wiązań wodorowych  $O-H\cdots O$ , zastosowanego do opisu podstawowych właściwości spektralnych kryształów kwasu mrówkowego. Co więcej, istotne różnice we własnościach polaryzacyjnych gałęzi spektralnych, długo- i krótkofalowej, zostały

zachowane również w spolaryzowanych widmach próbek rozcieńczonych izotopowo deuterem.

W oparciu o uzyskane rezultaty obliczeń modelowych widm kryształów pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego można wyjaśnić efekt temperaturowy, zaobserwowany dla pasm  $\nu_{O-H}$  oraz  $\nu_{O-D}$ . Wzrost intensywności długofalowej gałęzi każdego pasma,  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , towarzyszący obniżaniu temperatury jest najprawdopodobniej związany z temperaturowo-zależną przemianą efektywnej geometrii łańcuchów wiązań wodorowych. W temperaturze pokojowej geometria łańcucha staje się bardziej osiowa ze względu na ruchy drgające, o dużej amplitudzie, atomów wchodzących w skład mostka wodorowego. Rozważana zmiana geometrii łańcucha jest odpowiedzialna za modyfikację długości dwóch wektorów momentu przejścia charakteryzujących widma teoretyczne dimeru wiązań wodorowych, a także za zmiany względnych intensywności składowych spolaryzowanych pasm,  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , tworzących dwugałęziową strukturę subtelą. A zatem efekty dichroizmu liniowego interpretowane w oparciu o wyniki badań modelowych, wynikają z różnych względnych wkładów dwóch składowych pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  wzajemnie prostopadłych wektorów momentów przejść, w każdej spolaryzowanej składowej pasm.

Reasumując, w oparciu o teorię *silnego sprzężenia* wywnioskowano, że pasma  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  monokrystalicznych próbek kwasu mrówkowego nie wykazują typowych efektów polaryzacyjnych przewidywanych przez model sprzężenia ekscytonowego, obejmujący cztery wzajemnie sprzężone wiązania wodorowe z komórki elementarnej kryształów kwasu mrówkowego. Własności polaryzacyjne pasm odpowiadają raczej zorientowanemu, łańcuchowemu dimerowi wiązań wodorowych, podczas gdy międzyłańcuchowe sprzężenia ekscytonowe, pomiędzy dwoma modelowymi liniowymi dimerami z komórki elementarnej, są zanedbywalnie słabe. Taki prosty model agregatu wiązań wodorowych jest źródłem podstawowych własności spektralnych kryształów kwasu mrówkowego tj. efektów polaryzacyjnych, temperaturowych i efektów rozcieńczenia izotopowego [180].

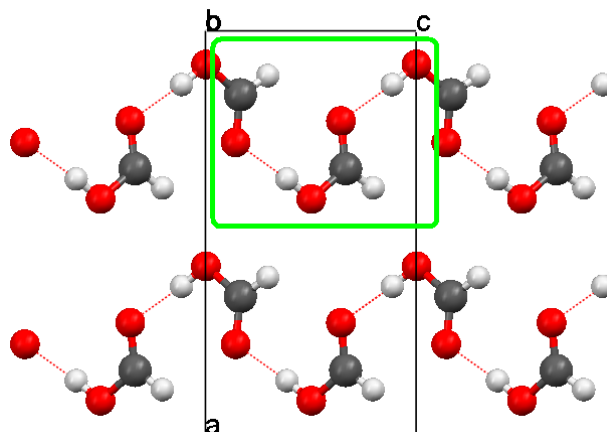
## 5.6. NATURA ODDZIAŁYWAŃ EKSCYTONOWYCH W SIECI KRYSTALICZNEJ KWASU MRÓWKOWEGO

Własności spektralne widm w podczerwieni monokryształów kwasu mrówkowego, zmierzonych w zakresie pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , wskazują na złożoną naturę mechanizmu odpowiedzialnego za generowanie widm w podczerwieni wiązań wodorowych. Można zauważyć, że każde z analizowanych pasm składa się z dwóch niezależnych składowych,



różniących się własnościami polaryzacyjnymi i efektami temperaturowymi. Ta konkluzja stosuje się dla wszystkich izotopomerów kwasu mrówkowego.

Spolaryzowane widma w podczerwieni wodorowo związanych kryształów kwasu mrówkowego wykazują obecność efektów sprzężenia ekscytonowego. Z analizy efektów polaryzacyjnych, jak również efektów temperaturowych, obserwowanych w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  wynika, że najsilniejsze sprzężenia ekscytonowe dotyczą sąsiadujących wiązań wodorowych komórki elementarnej z jednego łańcucha zasocjowanych molekuł kwasu. W praktyce, za własności spektralne pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  próbek monokrystalicznych izotopomerów kwasu mrówkowego są odpowiedzialne liniowe dimery wiązań wodorowych, składające się z dwóch sąsiadujących wiązań wodorowych (lub deuterowych) z tego samego łańcucha. Rozmieszczenie molekuł połączonych wiązaniami wodorowymi w sieci krystalicznej kwasu mrówkowego wraz z zaznaczonym liniowym dimerem wiązań wodorowych, który jest odpowiedzialny za generowanie widm podczerwonych analizowanego układu molekularnego przedstawiono na **Rys. 5.26**.



**Rys. 5.26.** Sieć krystaliczna kwasu mrówkowego wraz z zaznaczonym miejscem, w którym zachodzą najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe.

Własności spektralne pasm *szczątkowych*,  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , próbek rozcieńczonych izotopowo potwierdzają powyższe spostrzeżenie, świadcząc o oddziaływaniach ekscytonowych mających miejsce pomiędzy blisko siebie położonymi wiązaniami wodorowymi w ramach pojedynczego łańcucha, o identycznych izotopach wodoru w mostkach wodorowych. Z analizy zmierzonych widm kryształów kwasu mrówkowego wynika, że w określonych fragmentach łańcuchów wiązań wodorowych (w *domenach*) zachodzi grupowanie się jednakowych izotopów wodoru. Symetryczne liniowe dimery wiązań wodorowych lub deuterowych, izotopomerów kwasu mrówkowego (z dwoma



identycznymi izotopami wodoru) okazują się być termodynamicznie bardziej stabilne, w porównaniu z dimerami niesymetrycznymi o mieszanym składzie izotopowym [109,110].

Przedstawione powyżej efekty, zidentyfikowane w widmach w podczerwieni kryształów kwasu mrówkowego, są dowodem na istnienie *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*, odpowiedzialnych za przytrzymywanie obok siebie w tym samym łańcuchu jednakowych izotopów wodoru. Wynikiem tych oddziaływań jest niezmiennosc kształtów i własności spektralnych pasm *szczątkowych*,  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , próbek rozcieńczonych izotopowo.

W kwasie mrówkowym najsilniejsze sprzężenia ekscytonowe obejmują sąsiadujące wiązania wodorowe z każdego łańcucha zasocjowanych molekuł w sieci krystalicznej. Te same, sąsiadujące wiązania wodorowe z jednego łańcucha uczestniczą w *dynamicznych oddziaływaniach kooperatywnych* odpowiedzialnych za zjawisko *samoorganizacji izotopowej H/D*, występujące w widmach w podczerwieni próbek rozcieńczonych izotopowo. Efekty *samoorganizacji izotopowej H/D*, zidentyfikowane w widmach w podczerwieni monokrystalicznych próbek rozcieńczonych izotopowo, wraz z efektami dichroizmu liniowego okazują się być kluczowe w zrozumieniu mechanizmu generacji widm kryształów kwasu mrówkowego.

Analiza własności spektralnych układów molekularnych z łańcuchowym ułożeniem wiązań wodorowych w sieci krystalicznej np. pirazolu [298], imidazolu [301], 4-merkaptopirydyny [295], 3 i 4-pirydynoaldoksymów [302], pozwala zauważyć ich podobieństwo z własnościami widm kwasu mrówkowego. Oznacza to, że spektralne zachowanie kryształów kwasu mrówkowego odpowiadające rozcieńczeniu izotopowemu nie jest wyjątkowe. Pomimo, że w komórce elementarnej znajdują się cztery translacyjnie nierównocenne molekuly to o własnościach spektralnych decyduje liniowy dimer wiązań wodorowych. Tylko w nielicznych przypadkach, jak np. dla kryształów imidazolu, ujawniają się słabe efekty spektralne powiązane z międzydimerowymi sprzężeniami ekscytonowymi w każdej komórce elementarnej. Oznacza to, że ani zawartość komórki elementarnej, ani relacje geometryczne układu wiązań wodorowych nie decydują wprost o oddziaływaniach ekscytonowych i efektach spektralnych w kryształach. Jest wysoce prawdopodobne, że wibracyjne oddziaływania ekscytonowe pomiędzy wiązaniami wodorowymi zależą w znacznym stopniu od współrzędnych elektronowych. Zatem należy zadać pytanie o bardziej ogólnym sensie: czy molekularna teoria *ekscytonowa*, wcześniej rozwinięta do opisu widm elektronowych kryształów molekularnych, może być włączona bez żadnych modyfikacji do teorii *silnego sprzężenia* w opisie widm kryształów wodorowo związanych. W świetle przedstawionych faktów takie bezpośrednie przeniesienie nie jest w pełni możliwe,

ponieważ mechanizm generacji widm w podczerwieni wodorowo związanych kryształów molekularnych ma odmienną i bardziej złożoną naturę, czego potwierdzeniem są efekty dichroizmu liniowego oraz rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów kwasu mrówkowego.

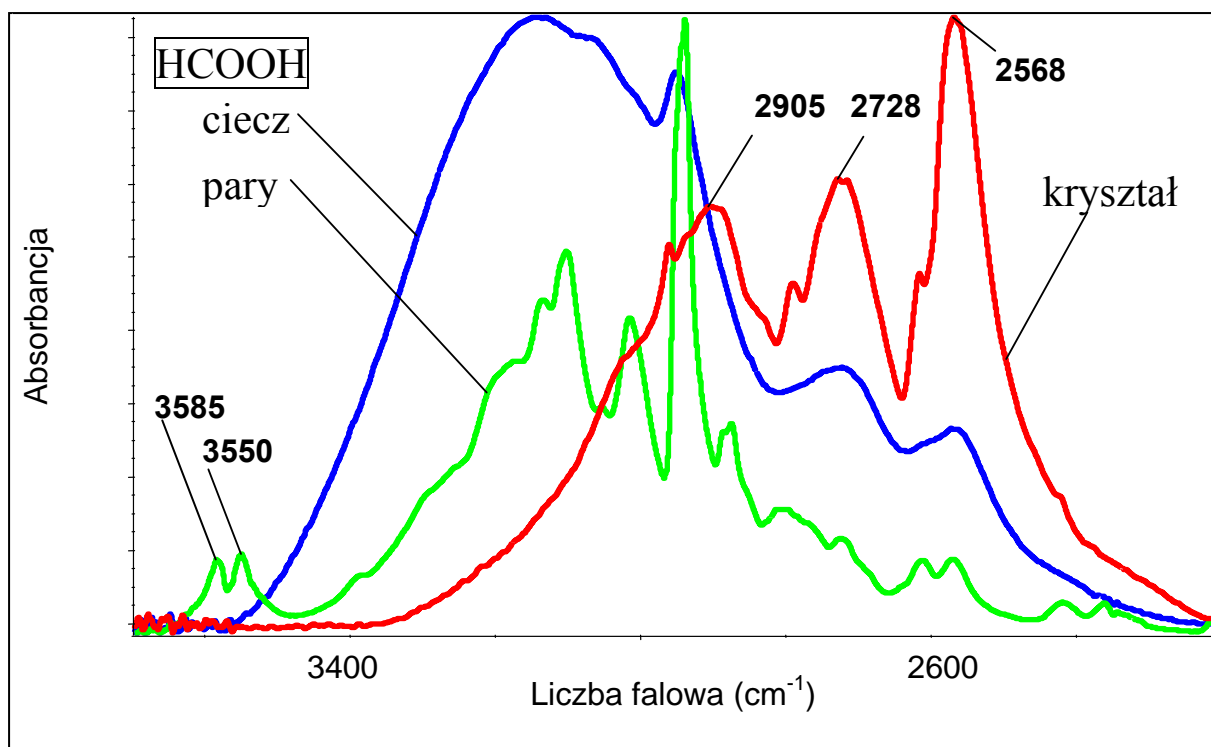
Należy wspomnieć, że kryształy kwasu octowego wykazują odmienne zachowanie spektralne w porównaniu z kryształami kwasu mrówkowego. Analiza widm w podczerwieni monokryształów kwasu octowego, przeprowadzona w 2007r. przez *Flakusa* i *Tyl* [181] pokazała, że najsilniejsze sprzężenia ekscytonowe obejmują dwa translacyjnie nierównocenne wiązania wodorowe z komórki elementarnej, przy czym wspomniane wiązania wodorowe należą do dwóch różnych łańcuchów zasocjowanych molekuł w sieci krystalicznej. Te same pary wiązań wodorowych uczestniczą również w *dynamicznych oddziaływaniach kooperatywnych*, odpowiedzialnych za zjawisko *samoorganizacji izotopowej* H/D, występujące w widmach w podczerwieni próbek rozcieńczonych izotopowo. Wspomniana różnica w spektralnym zachowaniu dwóch najprostszych, względnie podobnych kwasów karboksylowych jest przedmiotem dyskusji w jednym z kolejnych rozdziałów niniejszej pracy doktorskiej.

## 5.7. PODSUMOWANIE

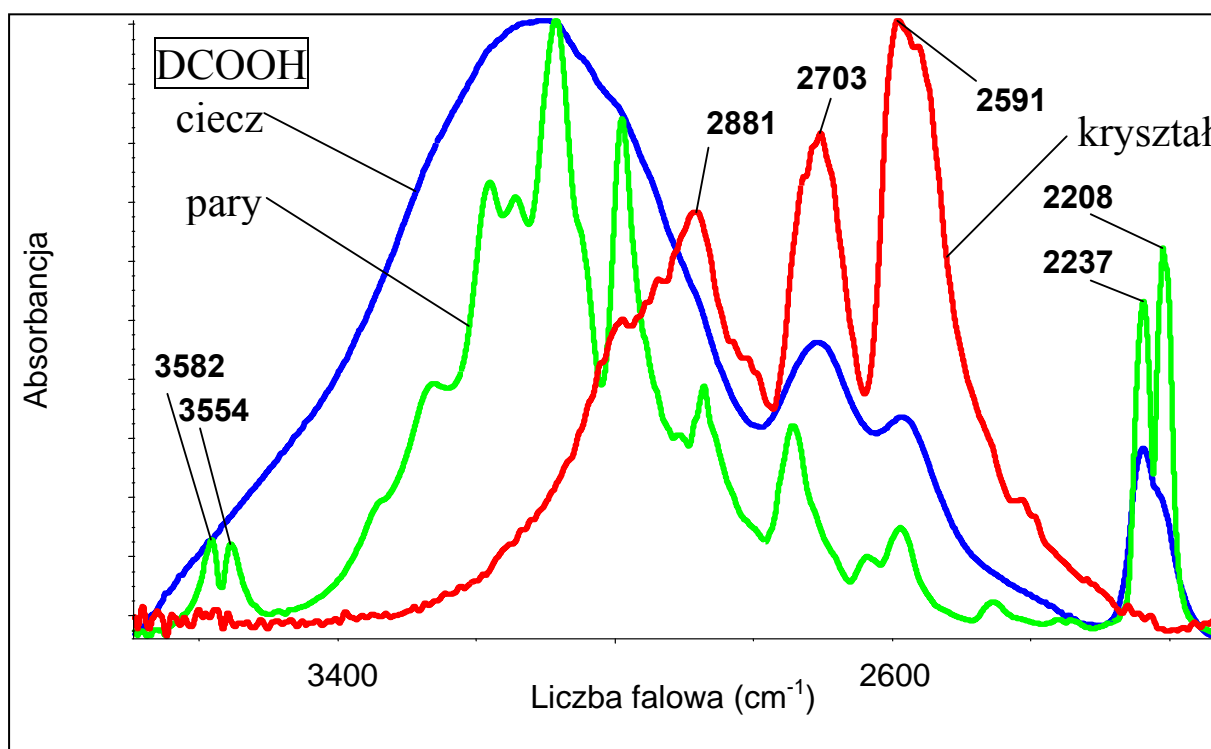
Problemem, któremu poświęcony został niniejszy rozdział prezentowanej pracy doktorskiej było spektralne zachowanie się kryształów kwasu mrówkowego. Na podstawie obliczeń modelowych, w ramach teorii *silnego sprzężenia* i wyników badań spektralnych można wywnioskować, że oddziaływania ekscytonowe odpowiedzialne za powstawanie widma podczerwonego wiązań wodorowych kwasu mrówkowego, przenoszone są przez elektrony wzdłuż łańcucha wiązań wodorowych. A zatem najsilniej oddziałują ze sobą sąsiadujące w obrębie łańcucha wiązania wodorowe (oddziaływania typu *head-to-tail*). Za własności spektralne pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , monokrystalicznych próbek izotopomerów kwasu mrówkowego są odpowiedzialne liniowe dimery wiązań wodorowych, składające się z dwóch sąsiadujących wiązań wodorowych (lub deuterowych) z tego samego łańcucha. W oparciu o te założenia udało się odtworzyć w sposób ilościowy kształty pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , w widmach kryształów kwasu mrówkowego. Wyniki obliczeń modelowych były w pełnej zgodzie z obserwowanymi w widmach efektami dichroizmu liniowego i efektami temperaturowymi.

Własności spektralne pasm *szczątkowych*,  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , próbek rozcieńczonych izotopowo potwierdziły powyższe spostrzeżenie, świadcząc o oddziaływaniach

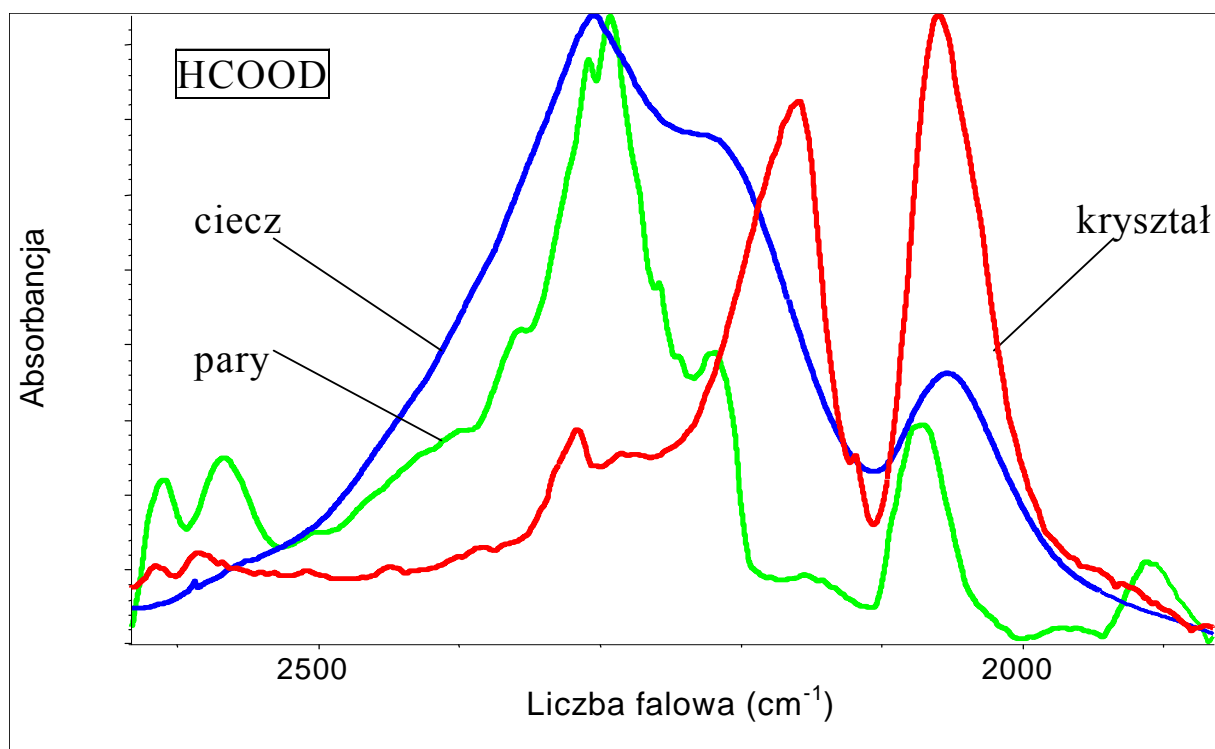
ekscytonowych mających miejsce pomiędzy blisko siebie położonymi wiązaniami wodorowymi o identycznych izotopach wodoru w mostkach wodorowych. W określonych fragmentach łańcuchów wiązań wodorowych (w *domenach*) zachodziło grupowanie się jednakowych izotopów wodoru. Symetryczne liniowe dimery wiązań wodorowych lub deuterowych izotopomerów kwasu mrówkowego (z dwoma identycznymi izotopami wodoru) okazały się być termodynamicznie bardziej stabilne w porównaniu z dimerami niesymetrycznymi, o mieszanym składzie izotopowym. Nielosowy rozkład izotopów wodoru w sieci krystalicznej kwasu mrówkowego świadczył zatem o istnieniu *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* obejmujących identyczne zespoły wiązań wodorowych (tj. liniowe dimery wiązań wodorowych), które są najsilniej oddziałują ze sobą ekscytonowo.



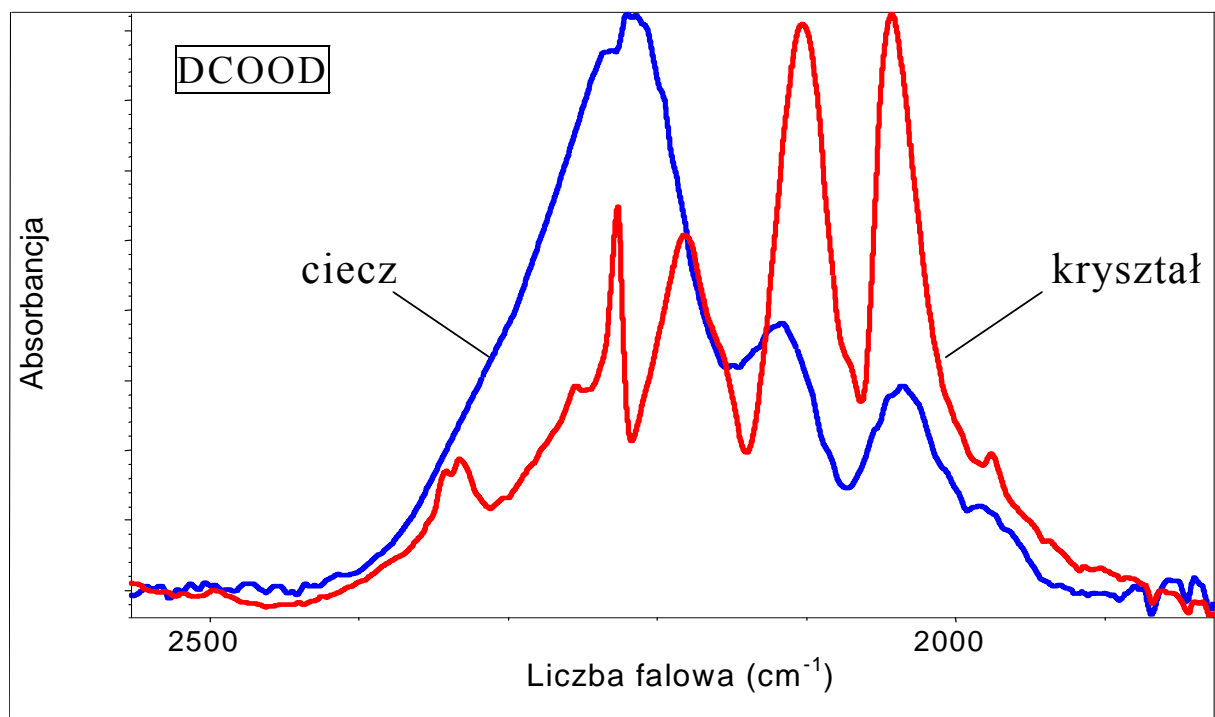
**Rys. 5.2.** Widma w podczerwieni kwasu mrówkowego w fazie gazowej oraz ciekłej zmierzone w temperaturze 293K oraz widmo w podczerwieni monokrystalicznej próbki kwasu mrówkowego zmierzone w temperaturze 273K w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ .



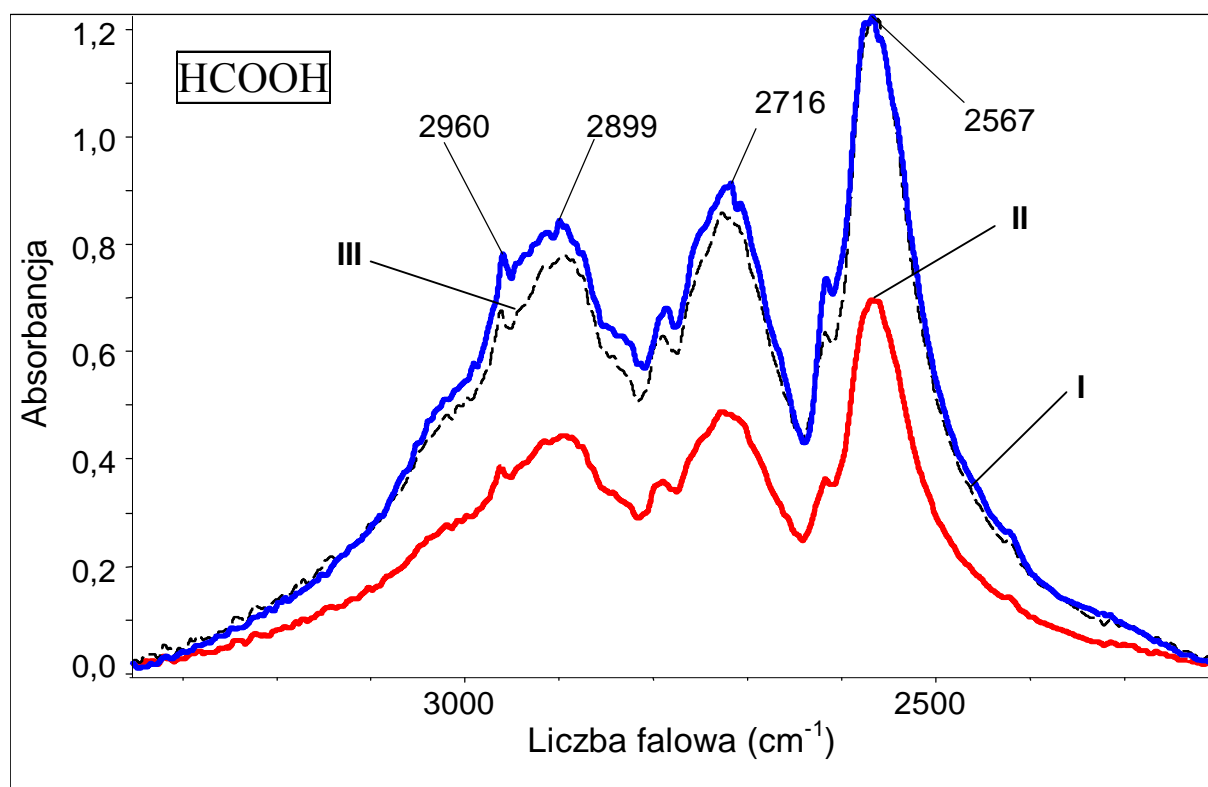
**Rys. 5.3.** Widma w podczerwieni pochodnej izotopowej kwasu mrówkowego, DCOOH, w fazie gazowej oraz ciekłej zmierzone w temperaturze 293K oraz widmo w podczerwieni monokrystalicznej próbki kwasu mrówkowego zmierzone w temperaturze 273K w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ .



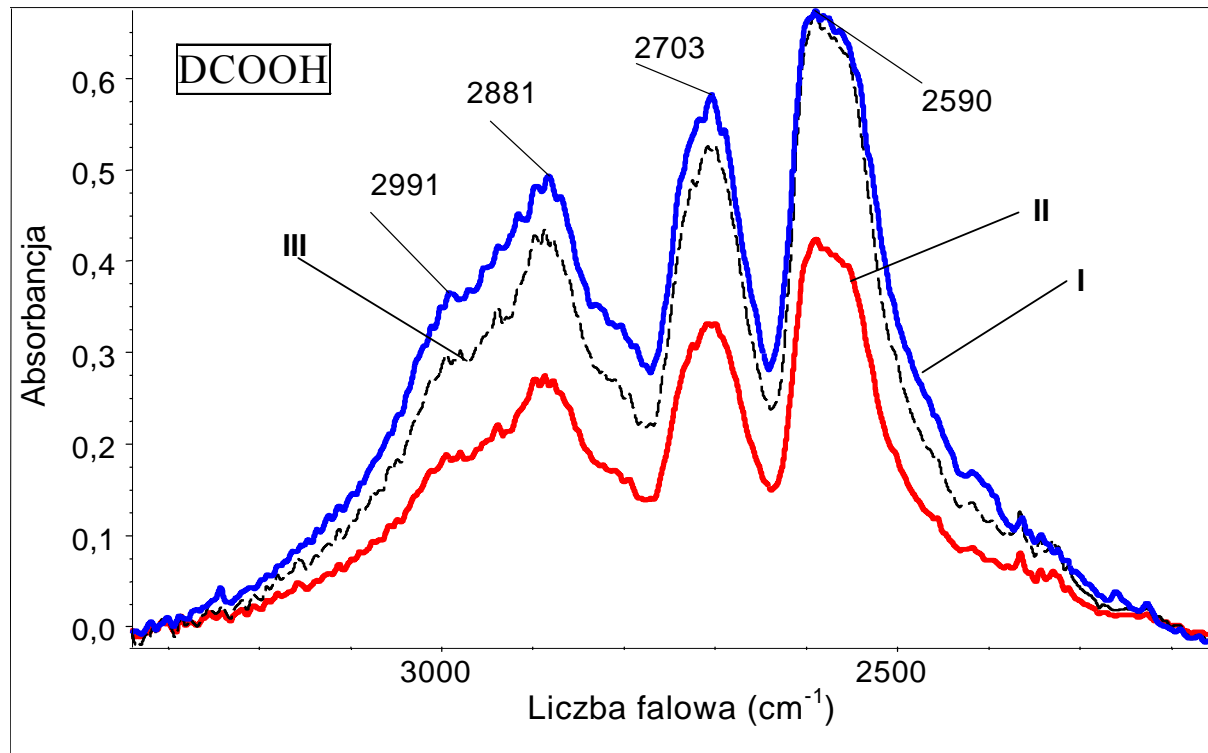
**Rys. 5.4.** Widma w podczerwieni pochodnej izotopowej kwasu mrówkowego, HCOOD, w fazie gazowej oraz ciekłej zmierzone w temperaturze 293K oraz widmo w podczerwieni monokrystalicznej próbki kwasu mrówkowego zmierzone w temperaturze 273K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-D}$ .



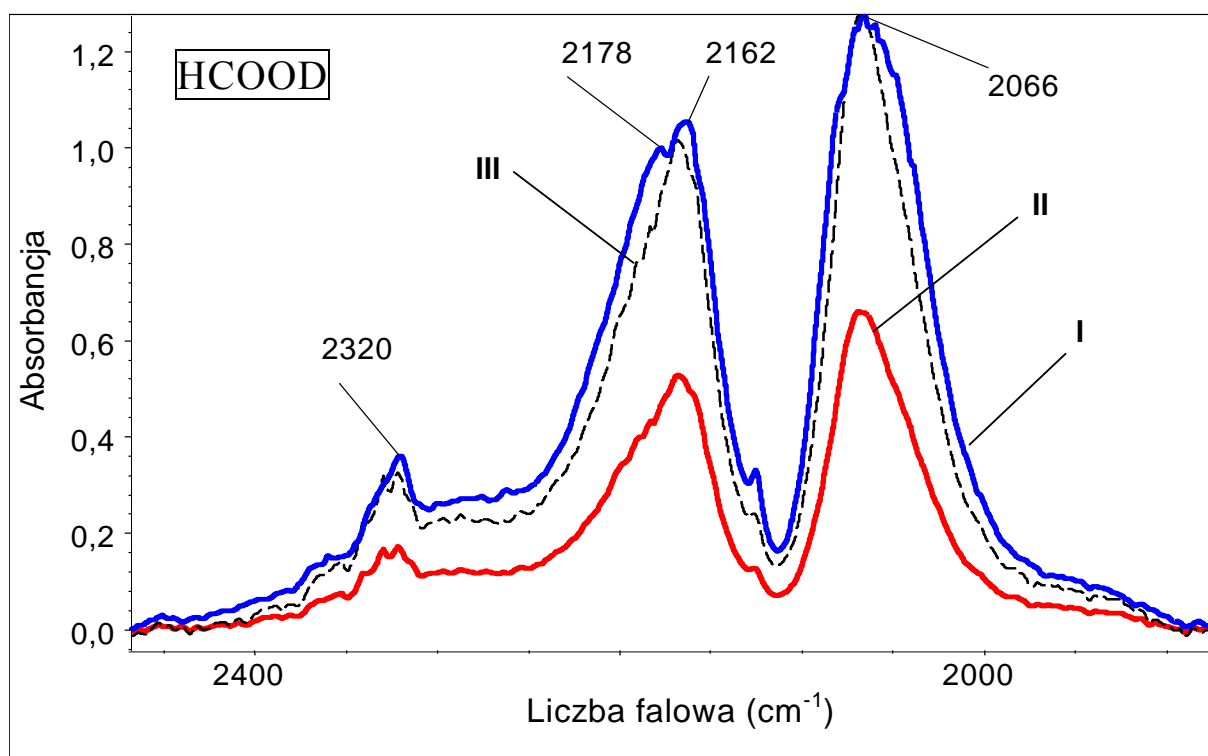
**Rys. 5.5.** Widmo w podczerwieni pochodnej izotopowej kwasu mrówkowego, DCOOD, w fazie ciekłej zmierzone w temperaturze 293K oraz widmo w podczerwieni monokrystalicznej próbki kwasu mrówkowego zmierzone w temperaturze 273K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-D}$ .



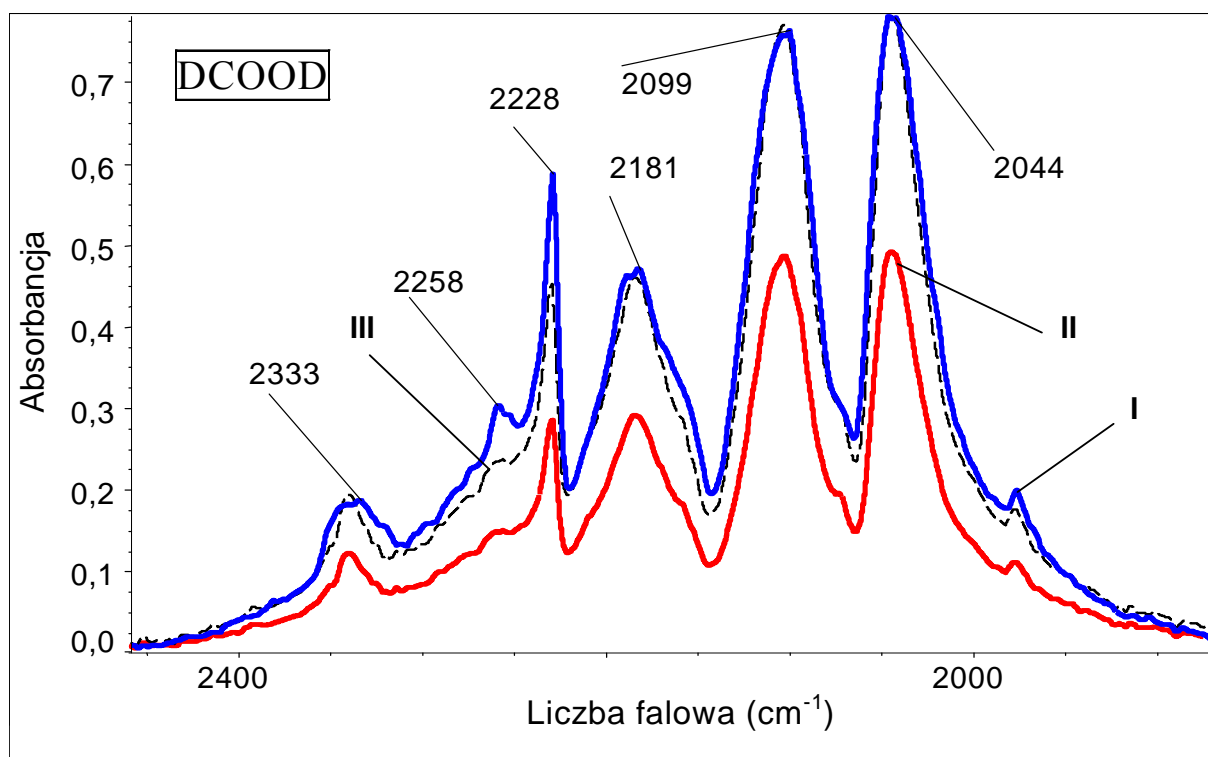
**Rys. 5.6.** Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu kwasu mrówkowego zmierzone w temperaturze 273K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ; III. Widmo II znormalizowane do pełnej skali z widmem I).



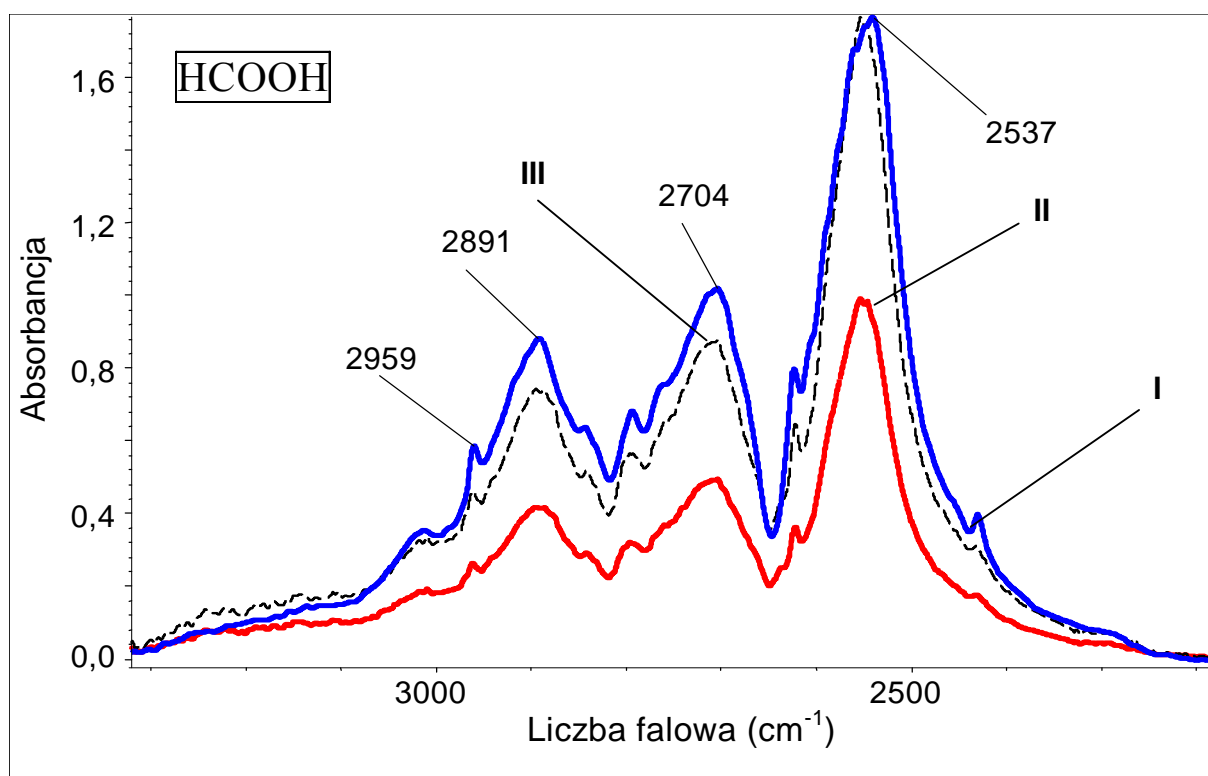
**Rys. 5.7.** Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu pochodnej izotopowej kwasu mrówkowego, DCOOH, zmierzone w temperaturze 273K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ; III. Widmo II znormalizowane do pełnej skali z widmem I).



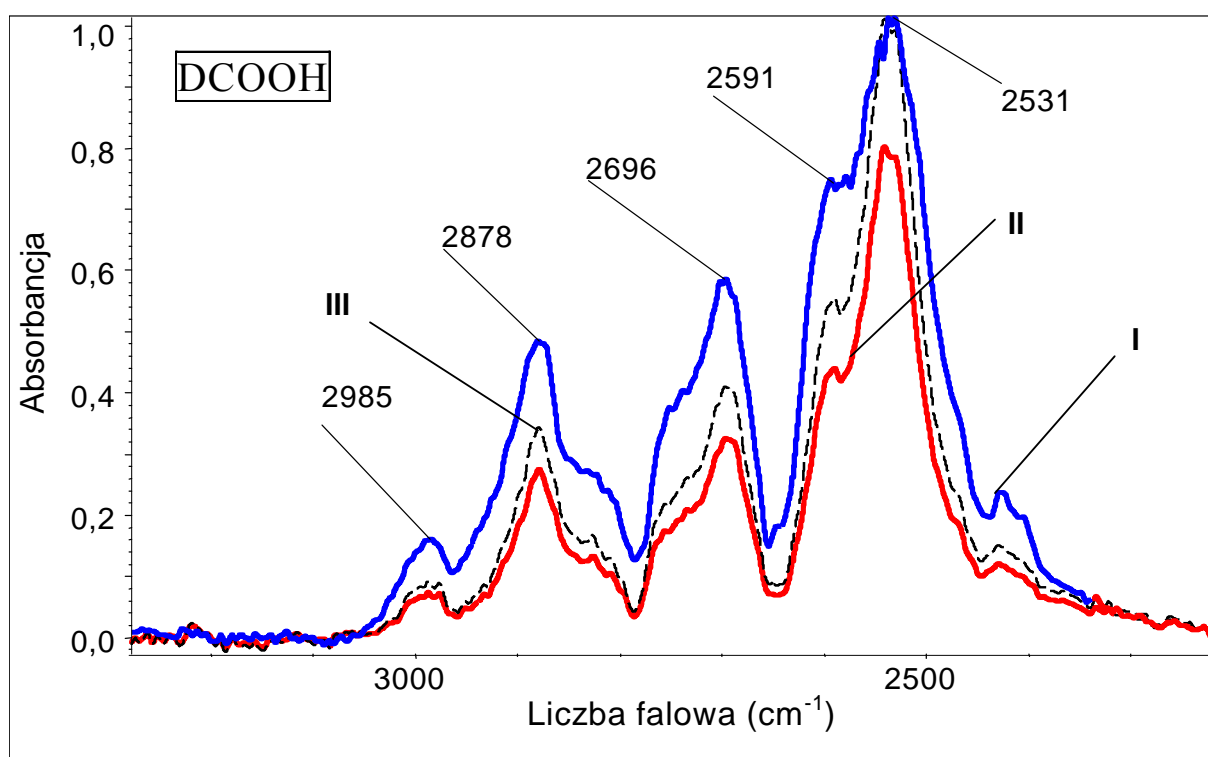
**Rys. 5.8.** Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu pochodnej izotopowej kwasu mrówkowego, HCOOD, zmierzone w temperaturze 273K w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{O-D}}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ; III. Widmo II znormalizowane do pełnej skali z widmem I).



**Rys. 5.9.** Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu pochodnej izotopowej kwasu mrówkowego, DCOOD, zmierzone w temperaturze 273K w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{O-D}}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ; III. Widmo II znormalizowane do pełnej skali z widmem I).

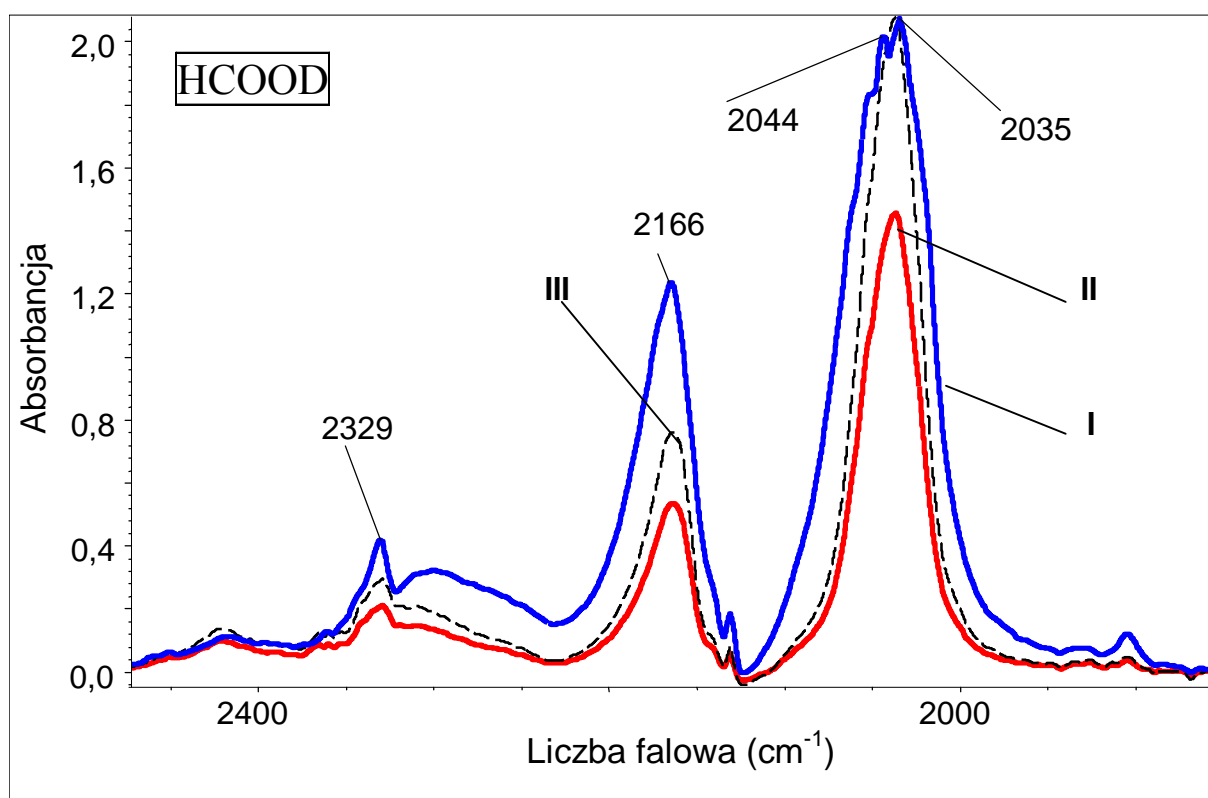


**Rys. 5.10.** Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu kwasu mrówkowego zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ; III. Widmo II znormalizowane do pełnej skali z widmem I).

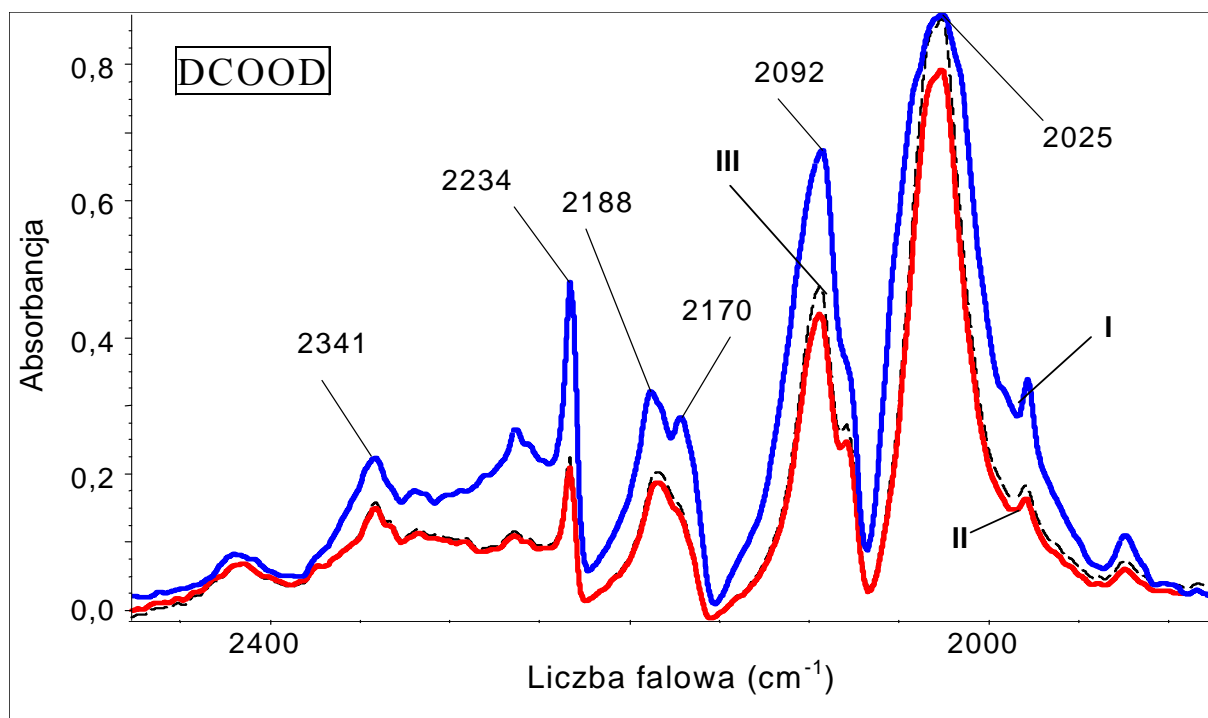


**Rys. 5.11.** Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu pochodnej izotopowej kwasu mrówkowego, DCOOH, zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ; III. Widmo II znormalizowane do pełnej skali z widmem I).

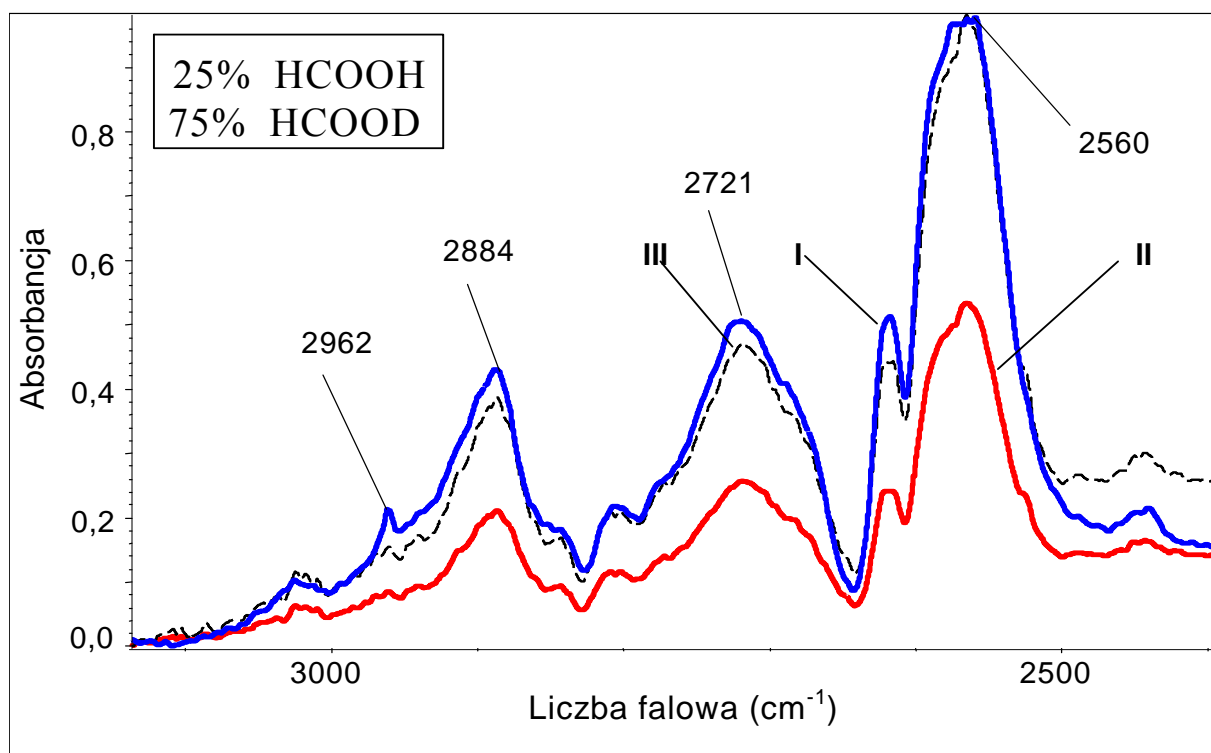




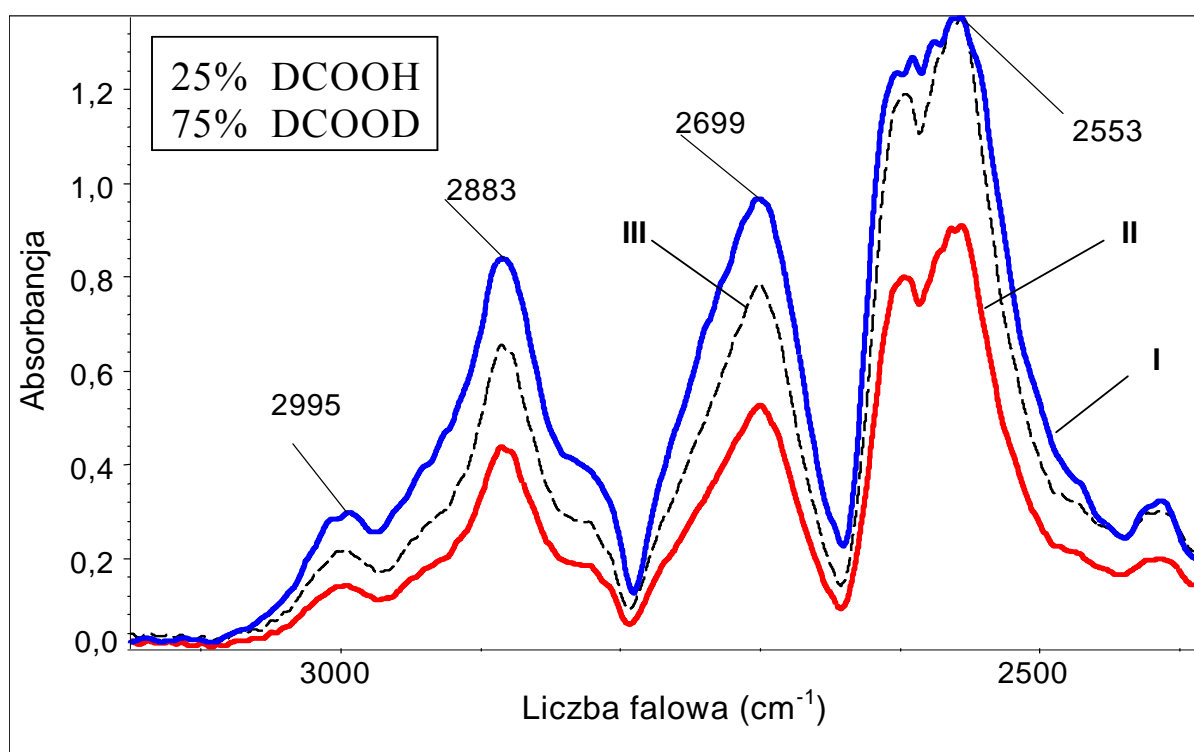
**Rys. 5.12.** Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu pochodnej izotopowej kwasu mrówkowego, HCOOD, zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{O-D}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ; III. Widmo II znormalizowane do pełnej skali z widmem I).



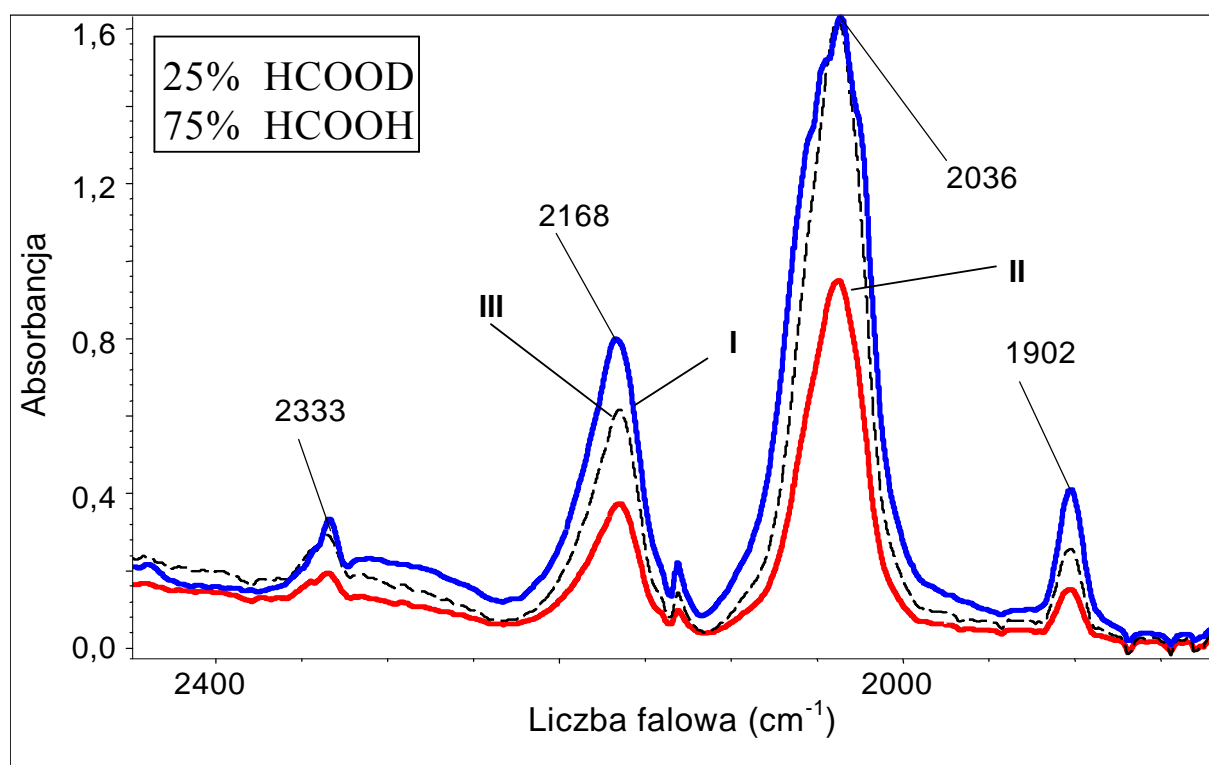
**Rys. 5.13.** Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu pochodnej izotopowej kwasu mrówkowego, DCOOD, zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{O-D}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ; III. Widmo II znormalizowane do pełnej skali z widmem I).



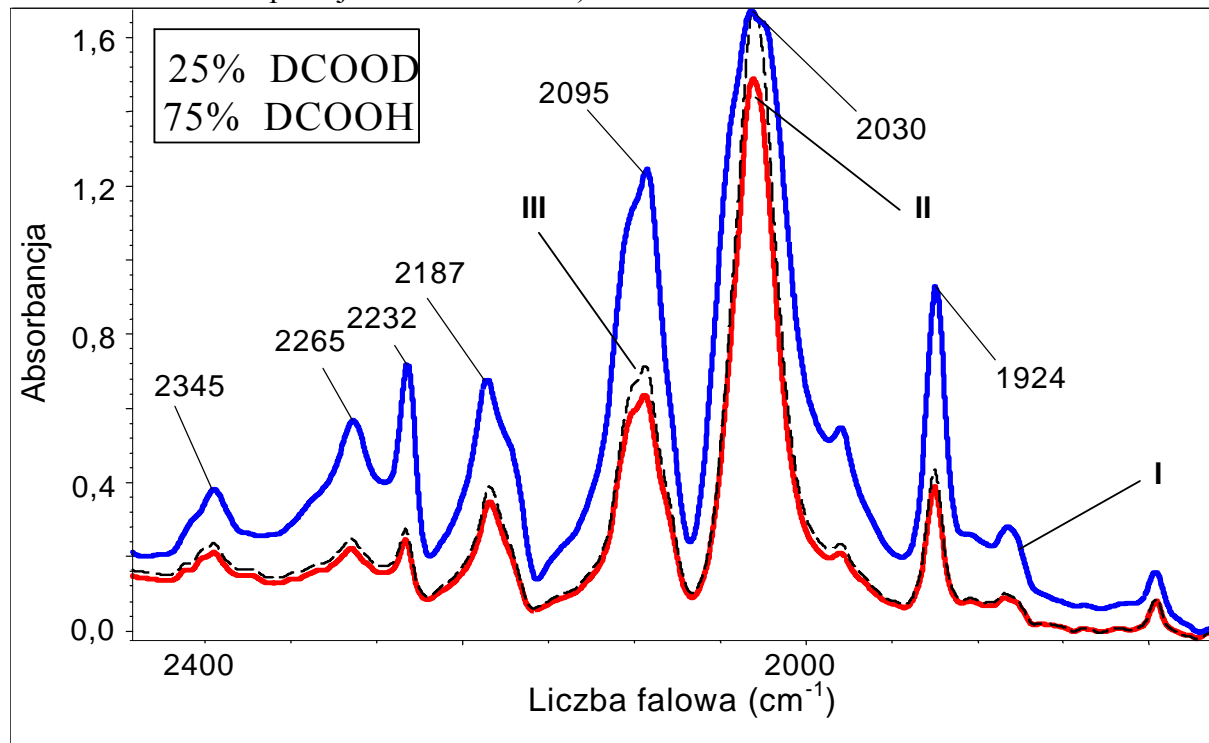
**Rys. 5.14.** Spolaryzowane widma w podczerwieni rozcieńczonego izotopowo monokryształu kwasu mrówkowego (75%D, 25%H) zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{O-H}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ; III. Widmo II znormalizowane do pełnej skali z widmem I).



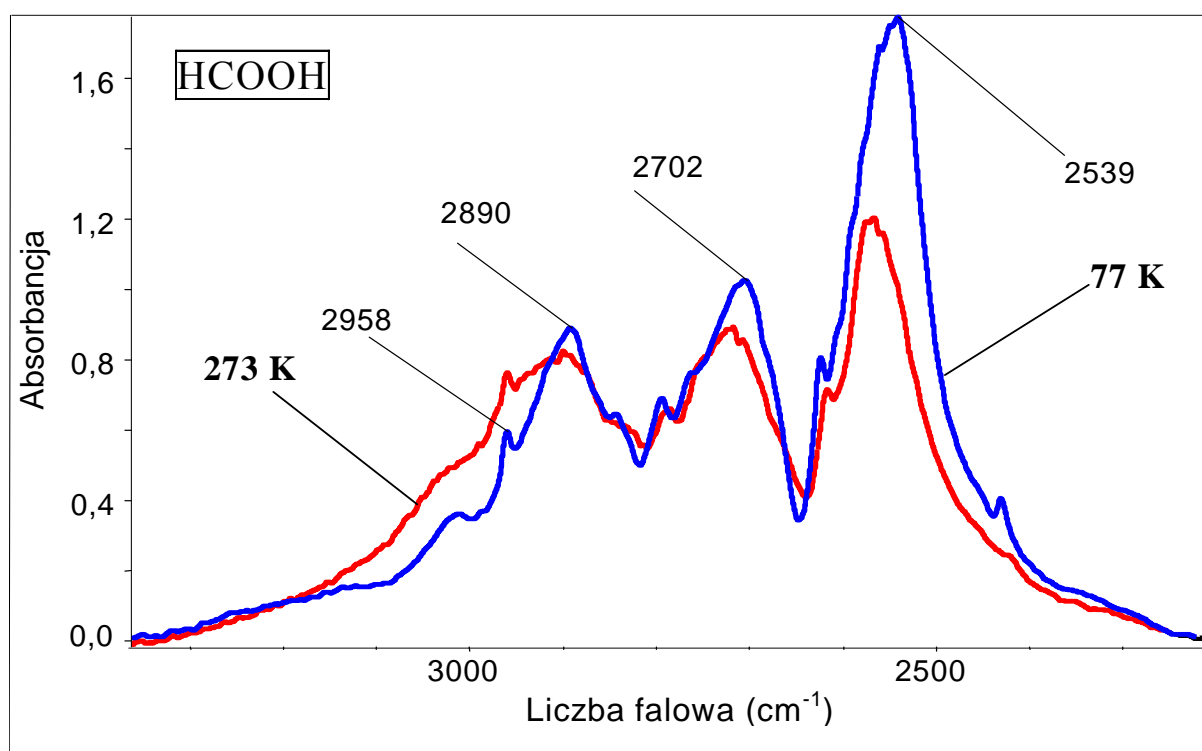
**Rys. 5.15.** Spolaryzowane widma w podczerwieni rozcieńczonego izotopowo monokryształu pochodnej izotopowej kwasu mrówkowego, DCOOH, (75%D, 25%H) zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{O-H}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ; III. Widmo II znormalizowane do pełnej skali z widmem I).



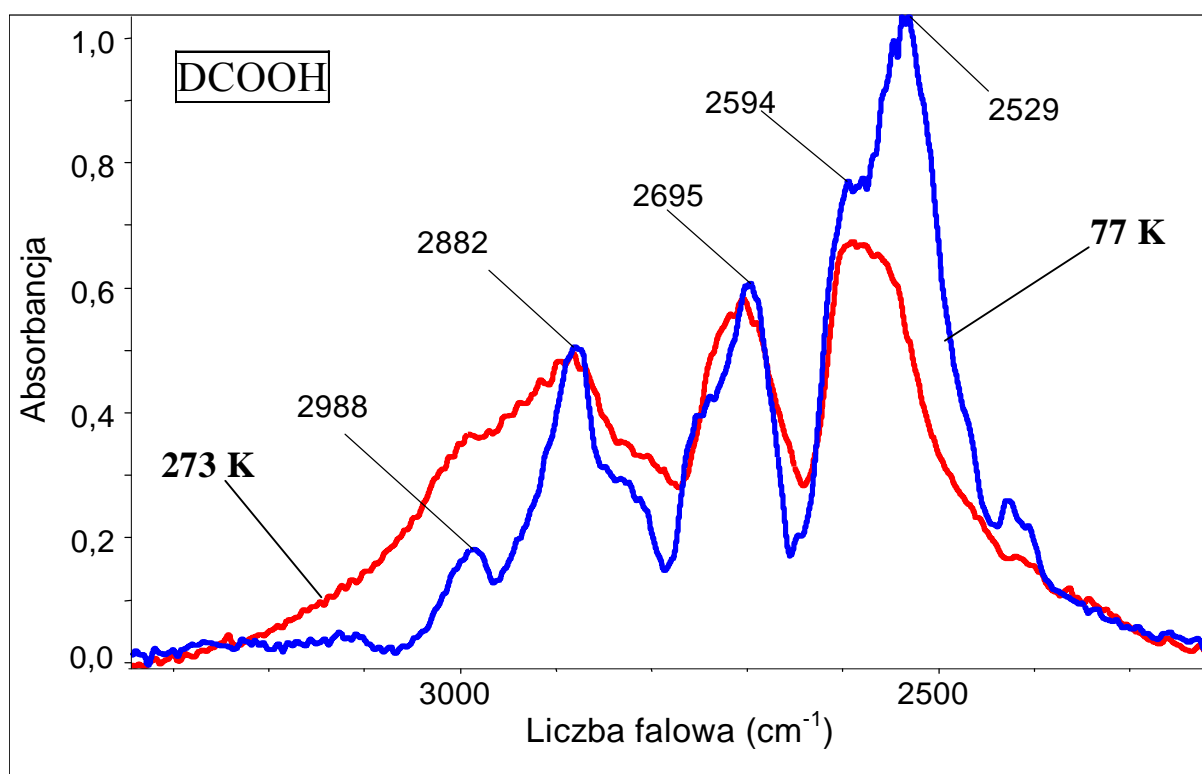
**Rys. 5.16.** Spolaryzowane widma w podczerwieni rozcieńczonego izotopowo monokryształu pochodnej izotopowej kwasu mrówkowego, HCOOD, (75% $H$ , 25% $D$ ) zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-D}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ; III. Widmo II znormalizowane do pełnej skali z widmem I).



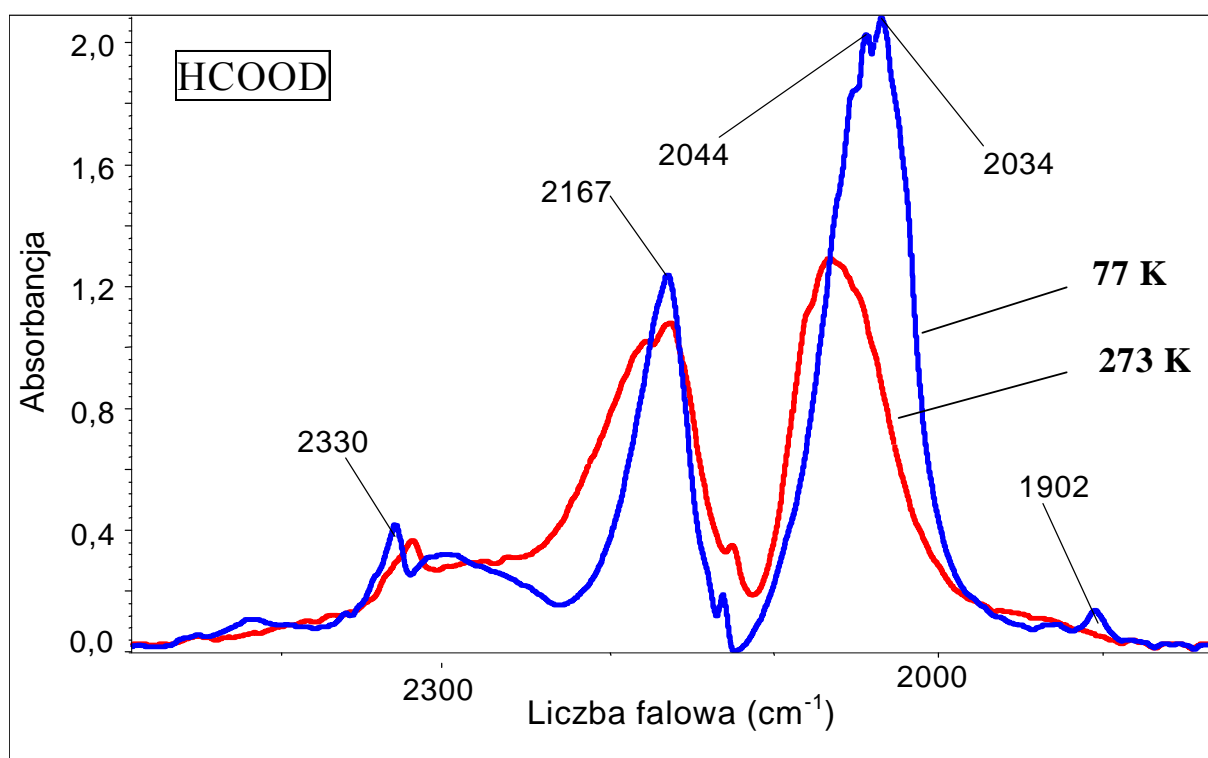
**Rys. 5.17.** Spolaryzowane widma w podczerwieni rozcieńczonego izotopowo monokryształu pochodnej izotopowej kwasu mrówkowego, DCOOD, (75% $H$ , 25% $D$ ) zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-D}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ; III. Widmo II znormalizowane do pełnej skali z widmem I).



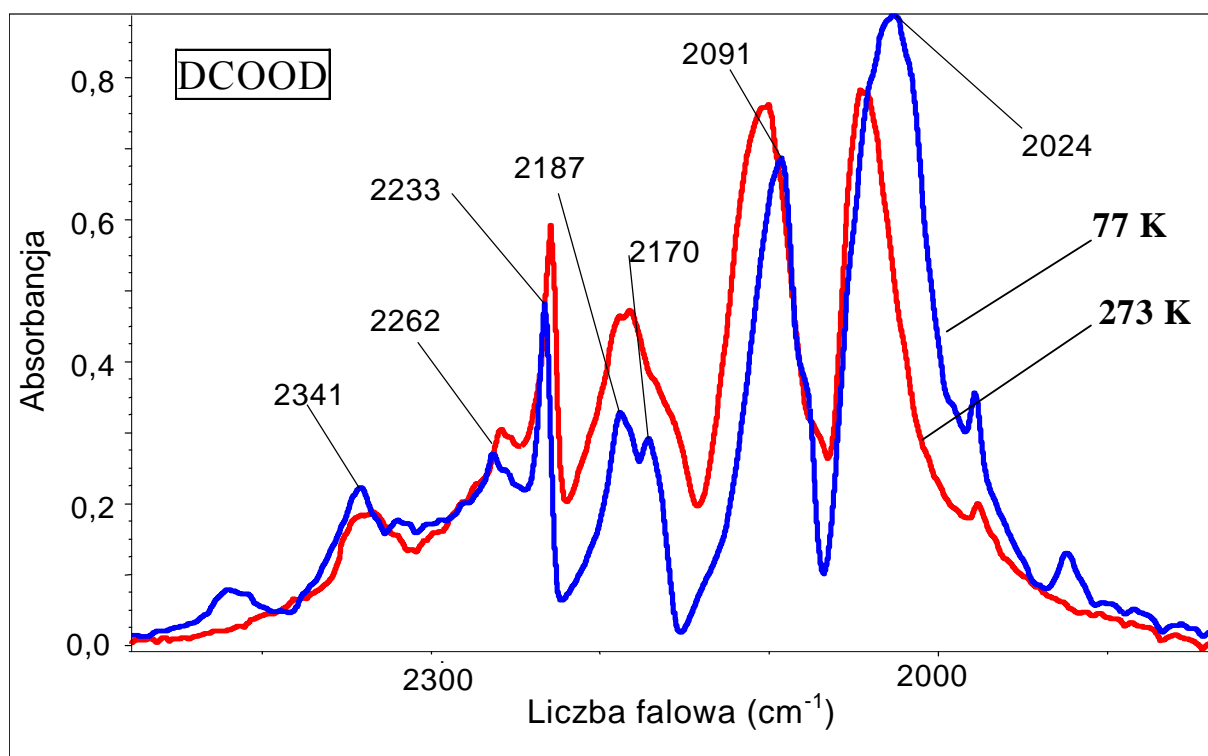
**Rys. 5.18.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni monokryształu kwasu mrówkowego w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ .



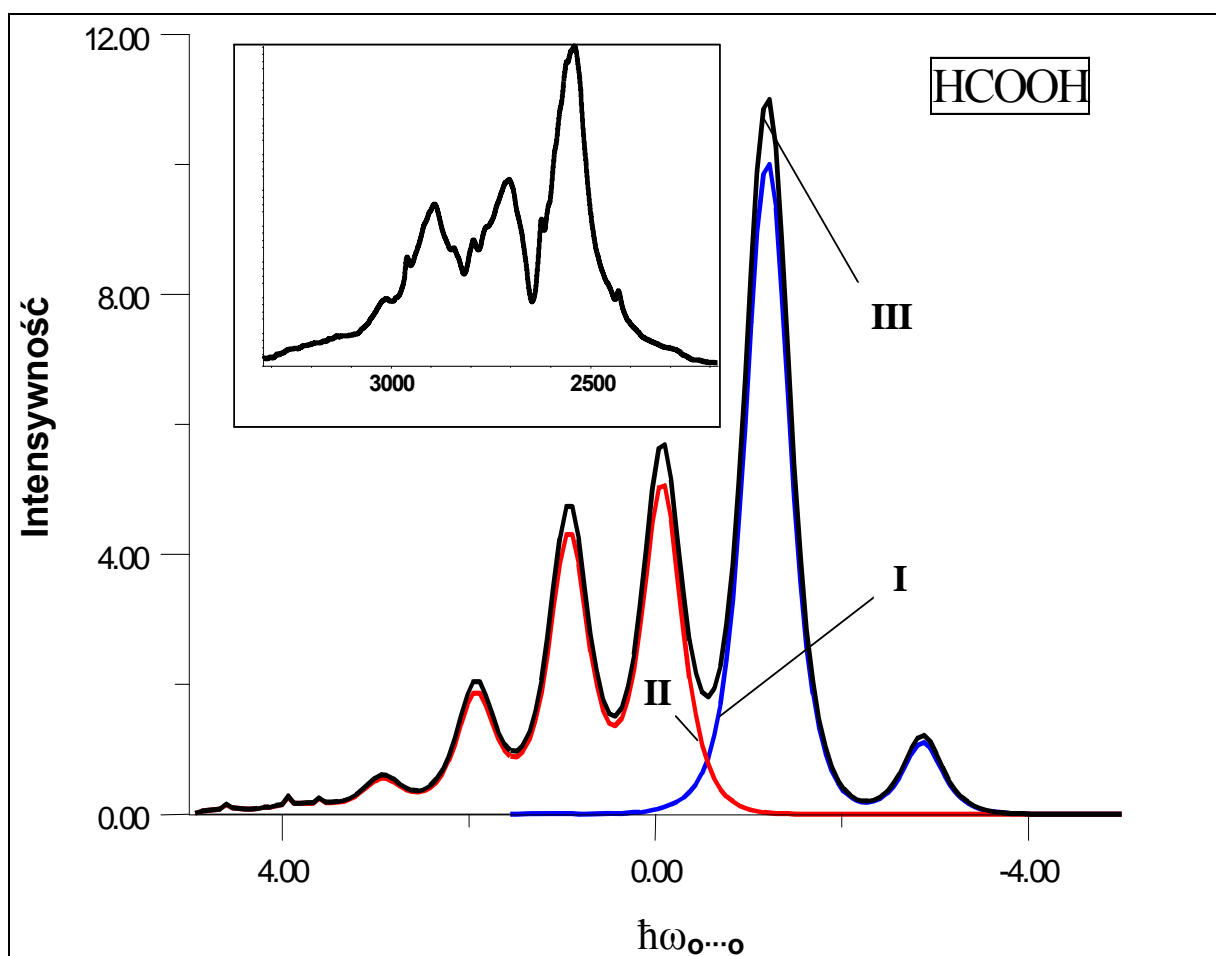
**Rys. 5.19.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni monokryształu pochodnej izotopowej kwasu mrówkowego, DCOOH, w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ .



**Rys. 5.20.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni monokryształu pochodnej izotopowej kwasu mrówkowego, HCOOD, w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{O-D}}$ .



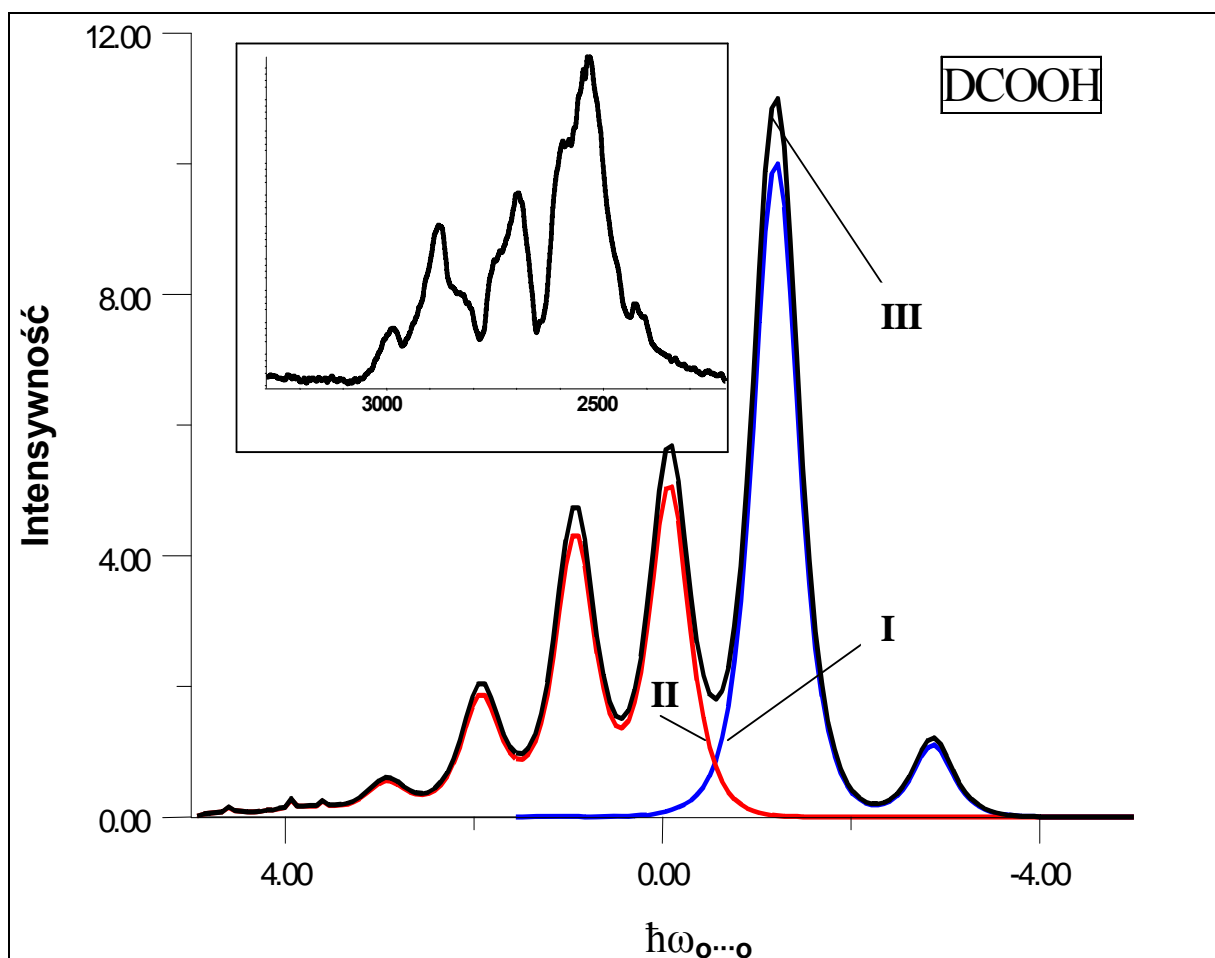
**Rys. 5.21.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni monokryształu pochodnej izotopowej kwasu mrówkowego, DCOOD, w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{O-D}}$ .



**Rys. 5.22.** Numeryczna reprodukcja kształtu konturu pasma  $\nu_{O-H}$  niskotemperaturowego widma kryształu kwasu mrówkowego, w ujęciu teorii *silnego sprzężenia*, dla przybliżenia liniowego dimeru wiązań wodorowych:

- (I) Pasmo „*plus*”, odtwarzające długofalową gałąź pasma  $\nu_{O-H}$ , odpowiada za przejścia dozwolone w liniowym dimerze;
- (II) Pasmo „*minus*”, odtwarzające krótkofalową gałąź pasma  $\nu_{O-H}$ , odpowiada za przejścia zabronione w liniowym dimerze;
- (III) Superpozycja pasm „*plus*” i „*minus*”.

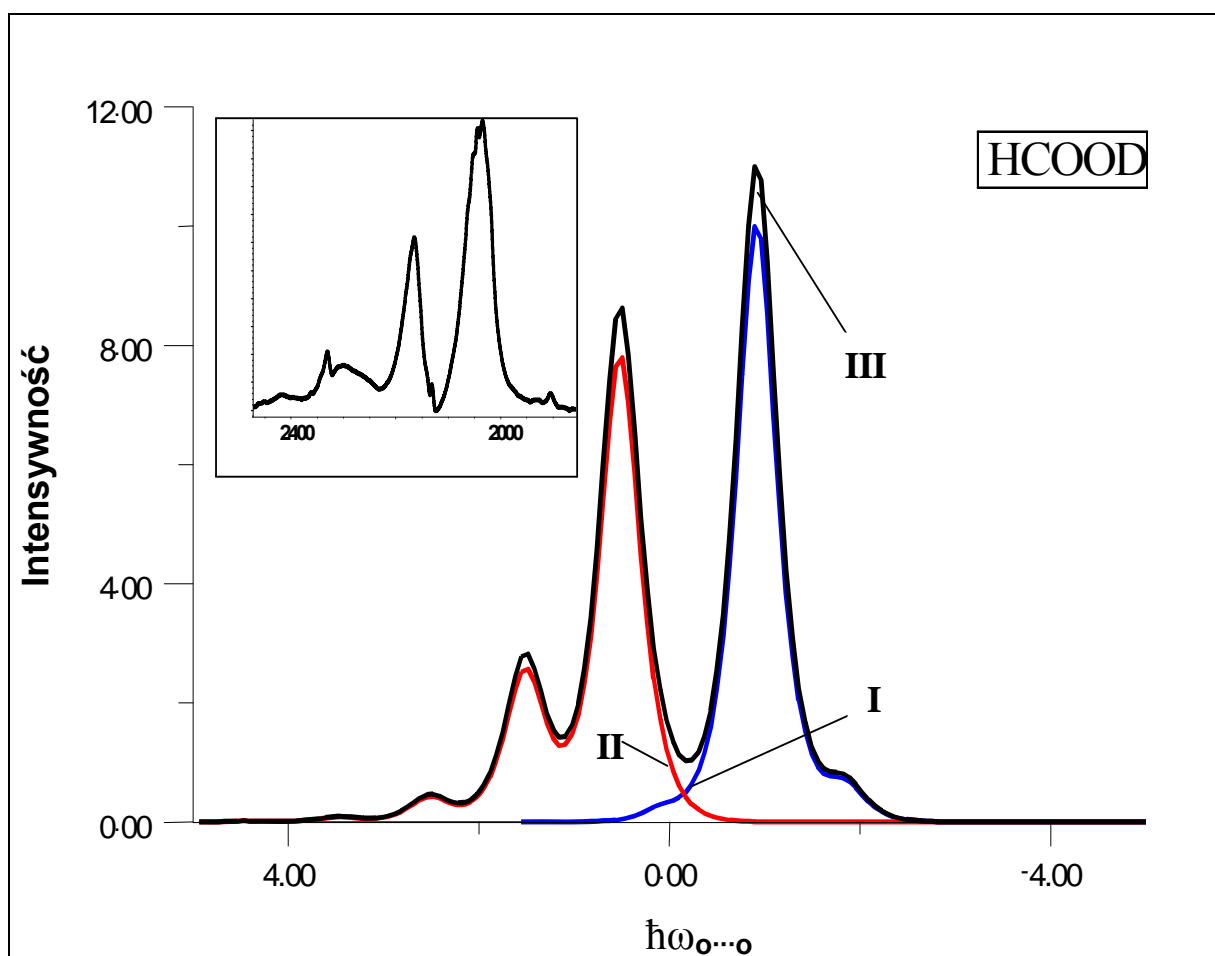
Parametry sprzężenia:  $b_H = 0.7$ ,  $C_0 = 1.1$ ,  $C_1 = -0.6$ ,  $F^+ = 1.0$ ,  $F^- = 1.0$ ,  $\Omega_{O...O} = 180\text{cm}^{-1}$ .  
 Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań  $\nu_{O...O}$  wiązania wodorowego.  
 Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.  
 Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w górnej części rysunku.



**Rys. 5.23.** Numeryczna reprodukcja kształtu konturu pasma  $\nu_{O-H}$  niskotemperaturowego widma kryształu izotopomeru DCOOH, w ujęciu teorii *silnego sprzężenia*, dla przybliżenia liniowego dimeru wiązań wodorowych:

- (I) Pasmo „*plus*”, odtwarzające długofalową gałąź pasma  $\nu_{O-H}$ , odpowiada za przejścia dozwolone w liniowym dimerze;
- (II) Pasmo „*minus*”, odtwarzające krótkofalową gałąź pasma  $\nu_{O-H}$ , odpowiada za przejścia zabronione w liniowym dimerze;
- (III) Superpozycja pasm „*plus*” i „*minus*”.

Parametry sprzężenia:  $b_H = 0.7$ ,  $C_0 = 1.1$ ,  $C_1 = -0.6$ ,  $F^+ = 1.0$ ,  $F^- = 1.0$ ,  $\Omega_{O...O} = 180\text{cm}^{-1}$ .  
 Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań  $\nu_{O...O}$  wiązania wodorowego.  
 Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.  
 Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w górnej części rysunku.

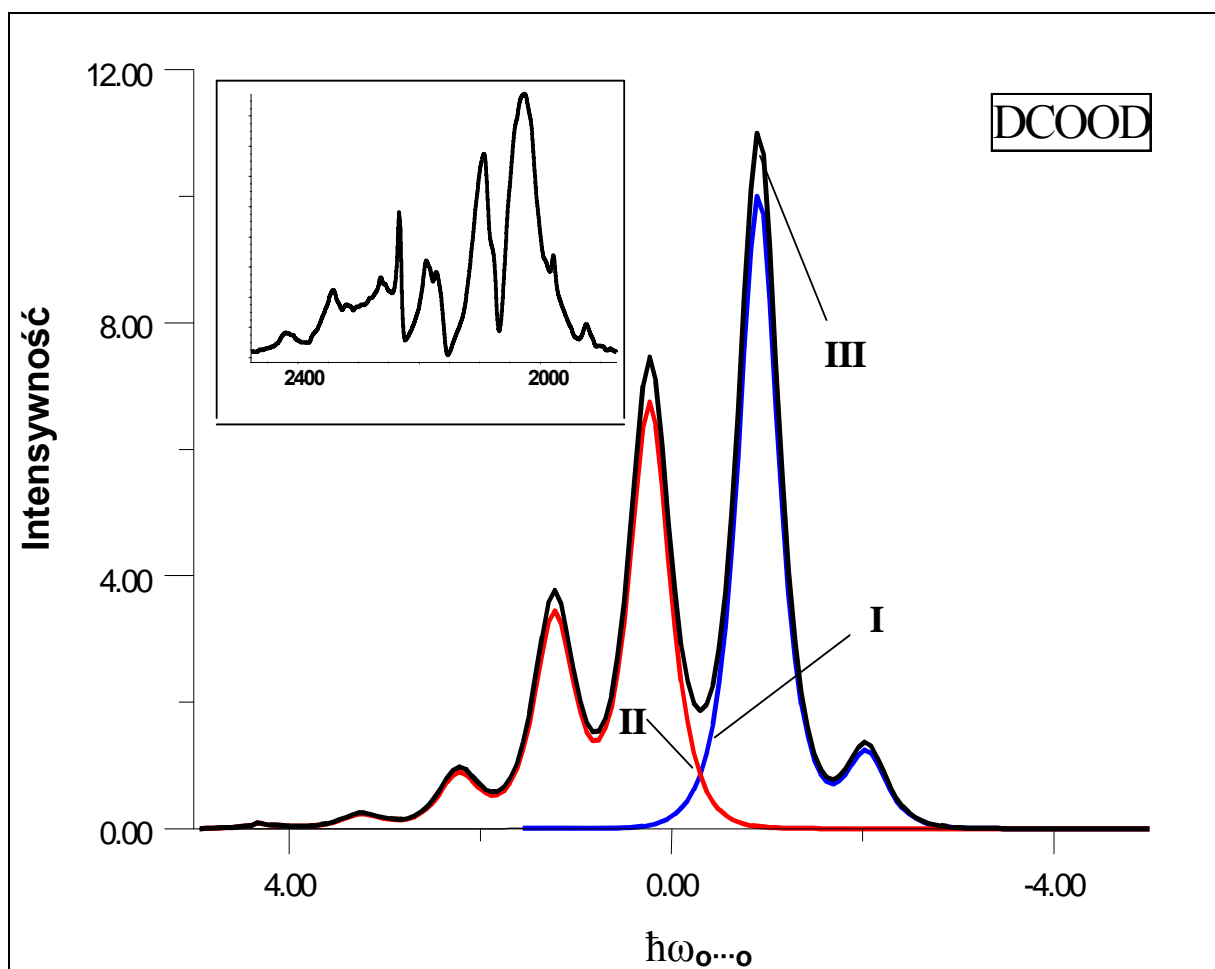


**Rys. 5.24.** Numeryczna reprodukcja kształtu konturu pasma  $\nu_{\text{O-D}}$  niskotemperaturowego widma kryształu izotopomeru HCOOD, w ujęciu teorii *silnego sprzężenia*, dla przybliżenia liniowego dimeru wiązań wodorowych:

- (I) Pasmo „*plus*”, odtwarzające długofalową gałąź pasma  $\nu_{\text{O-D}}$ , odpowiadające za przejścia dozwolone w liniowym dimerze;
- (II) Pasmo „*minus*”, odtwarzające krótkofalową gałąź pasma  $\nu_{\text{O-D}}$ , odpowiadające za przejścia zabronione w liniowym dimerze;
- (III) Superpozycja pasm „*plus*” i „*minus*”.

Parametry sprzężenia:  $b_D = 0.3$ ,  $C_0 = 0.9$ ,  $C_1 = -0.5$ ,  $F^+ = 1.0$ ,  $F^- = 1.0$ ,  $\Omega_{\text{O} \cdots \text{O}} = 160 \text{ cm}^{-1}$ .  
 Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań  $\nu_{\text{O} \cdots \text{O}}$  wiązania wodorowego.  
 Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.  
 Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w górnej części rysunku.





**Rys. 5.25.** Numeryczna reprodukcja kształtu konturu pasma  $\nu_{O-D}$  niskotemperaturowego widma kryształu izotopomeru DCOOD, w ujęciu teorii *silnego sprzężenia*, dla przybliżenia liniowego dimeru wiązań wodorowych:

- (I) Pasmo „*plus*”, odtwarzające długofalową gałąź pasma  $\nu_{O-D}$ , odpowiadające za przejścia dozwolone w liniowym dimerze;
- (II) Pasmo „*minus*”, odtwarzające krótkofalową gałąź pasma  $\nu_{O-D}$ , odpowiadające za przejścia zabronione w liniowym dimerze;
- (III) Superpozycja pasm „*plus*” i „*minus*”.

Parametry sprzężenia:  $b_D = 0.5$ ,  $C_0 = 0.9$ ,  $C_1 = -0.5$ ,  $F^+ = 1.0$ ,  $F^- = 1.0$ ,  $\Omega_{O...O} = 100\text{cm}^{-1}$ .  
 Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań  $\nu_{O...O}$  wiązania wodorowego.  
 Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.  
 Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w górnej części rysunku.

## ROZDZIAŁ 6

### KWAS MRÓWKOWY – REZONANS DRGAŃ ROZCIĄGAJĄCYCH $\nu_{C-H}$ I $\nu_{O-H}$

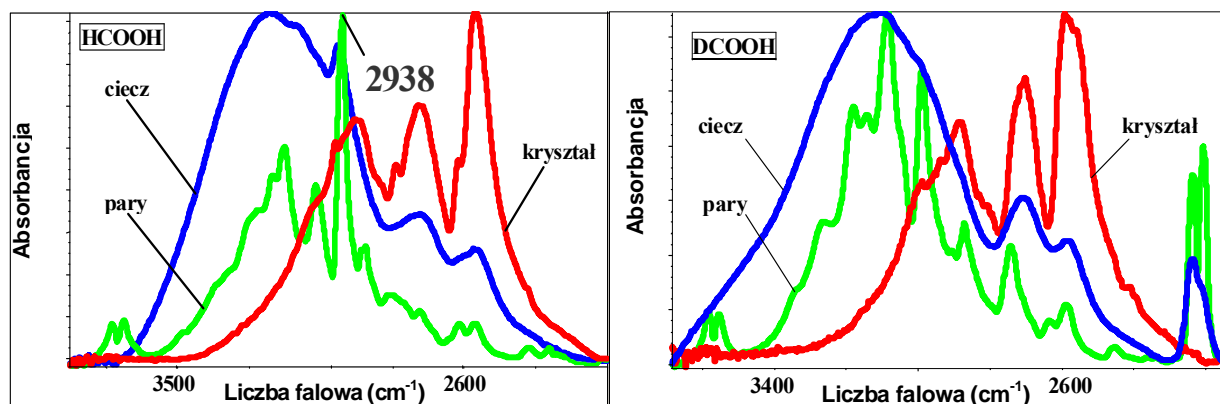
W poprzednim rozdziale omówione zostały efekty spektralne obserwowane w pasmach protonowych i deuteronowych drgań rozciągających,  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , kryształów kwasu mrówkowego czystego izotopowo jak i kryształów trzech jego deuterowych pochodnych tj. DCOOH, HCOOD, DCOOD, zarejestrowane w fazie gazowej, ciekłej jak i w fazie krystalicznej. W rozdziale tym skoncentrowano się głównie na zmianach własności spektralnych pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , towarzyszącym kolejnym przejściom fazowym oraz na analizie i interpretacji efektów: dichroizmu liniowego, temperaturowego oraz rozcieńczenia izotopowego, w oparciu o spolaryzowane widma w podczerwieni monokrystalicznych próbek izotopomerów kwasu mrówkowego.

Analiza wyników eksperymentalnych uzyskanych dla pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego, HCOOH i DCOOD, w szczególności widm zmierzonych w fazie gazowej pozwoliła jednak zauważyć kolejne, nie dyskutowane uprzednio efekty spektralne, przejawiające się występowaniem na tle konturów pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  stosunkowo intensywnych linii spektralnych, odpowiadających drganiom rozciągającym  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{C-D}$ . Podobnego wzmocnienia linii, odpowiadającego drganiom rozciągającym wiązania C-H i C-D, nie obserwuje się jednakże w przypadku analogicznych widm izotopomerów kwasu octowego, CH<sub>3</sub>COOH i CD<sub>3</sub>COOD. Przyczyny wystąpienia tych efektów spektralnych w przypadku kwasu mrówkowego i braku ich w przypadku kwasu octowego będą przedmiotem rozważań niniejszego rozdziału.

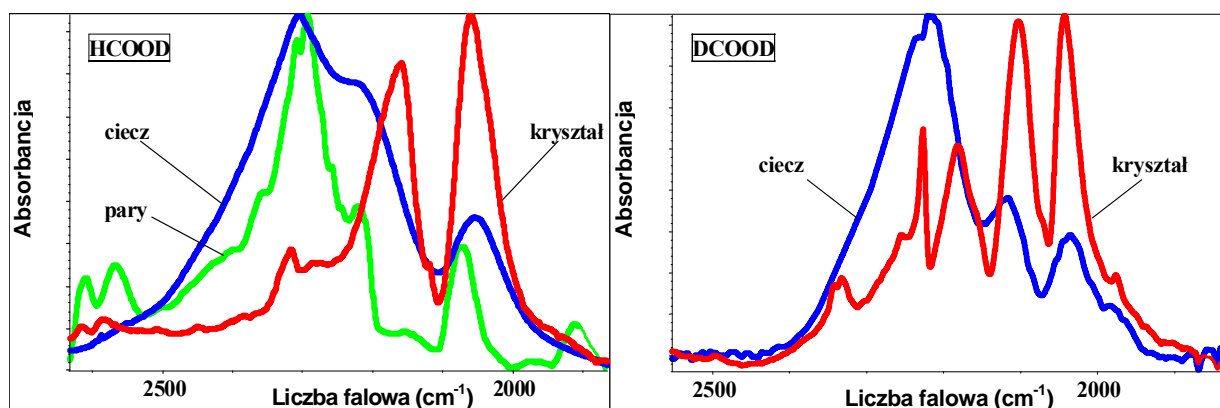
#### 6.1. ANALIZA ANOMALNIE WYSOKIEJ INTENSYWNOŚCI PASM $\nu_{C-H}$ I $\nu_{C-D}$ W WIDMACH KWASU MRÓWKOWEGO W FAZIE GAZOWEJ

Widma w podczerwieni pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego, HCOOH i DCOOD, zmierzone w zakresie pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających,  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , dla próbek gazowych, ciekłych i krystalicznych przedstawiono na **Rys. 6.1 – 6.3**.

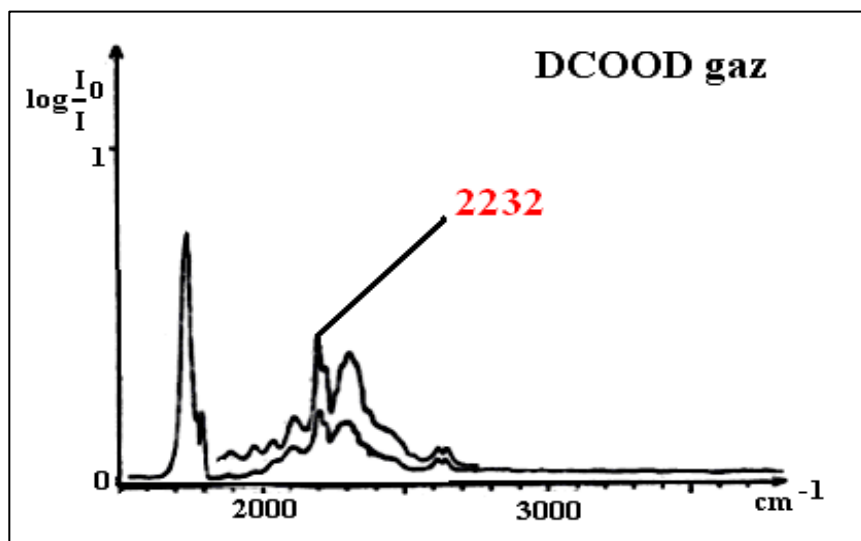
Porównanie widm w podczerwieni pochodnych izotopowych kwasu octowego,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i  $\text{CD}_3\text{COOD}$ , uzyskanych dla różnych stanów skupienia, w zakresie pasm protonowych i deuterowych drgań rozciągających,  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$ , zaprezentowano na **Rys. 6.4**.



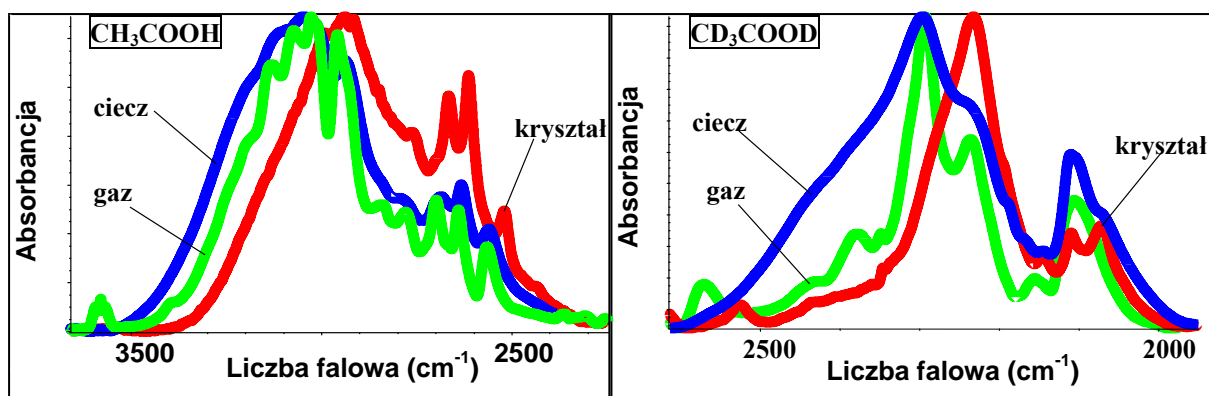
**Rys. 6.1.** Widma w podczerwieni pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego w fazie gazowej oraz ciekłej, zmierzone w temperaturze 293K oraz widma w podczerwieni monokrystalicznych próbek izotopomerów kwasu mrówkowego zmierzone w temperaturze 273K w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ .



**Rys. 6.2.** Widma w podczerwieni pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego w fazie gazowej oraz ciekłej, zmierzone w temperaturze 293K oraz widma w podczerwieni monokrystalicznych próbek izotopomerów kwasu mrówkowego zmierzone w temperaturze 273K w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{\text{O-D}}$ .



**Rys. 6.3.** Widmo w podczerwieni pochodnej izotopowej kwasu mrówkowego, DCOOD, w fazie gazowej w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{\text{O-D}}$  (wg 161).



**Rys. 6.4.** Widma w podczerwieni pochodnych izotopowych kwasu octowego w fazie gazowej oraz ciekłej, zmierzone w temperaturze 293K oraz widma w podczerwieni monokrystalicznych próbek izotopomerów kwasu octowego,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i  $\text{CD}_3\text{COOD}$ , zmierzone w temperaturze 283K w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$  (wg 181).

Widma w podczerwieni pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego, zmierzone w fazie gazowej, świadczą o dominacji formy zaasocjowanej w cykliczne dimery wiązań wodorowych. Potwierdzeniem tego faktu są szerokie, intensywne pasma  $\nu_{\text{O-H}}$  leżące w zakresie częstości od  $2400\text{ cm}^{-1}$  do  $3400\text{ cm}^{-1}$  dla  $\text{HCOOH}$  i  $\text{DCOOH}$  oraz pasma  $\nu_{\text{O-D}}$ , położone w zakresie częstości od  $1900\text{ cm}^{-1}$  do  $2600\text{ cm}^{-1}$  dla  $\text{HCOOD}$  i  $\text{DCOOD}$  (**Rys. 6.1-6.3**). Ponadto na wspomnianych widmach gazowych próbek, w obrębie konturów pasm  $\nu_{\text{O-H}}$ , obserwowane są stosunkowo wąskie linie przy częstościach  $3585$  i  $3550\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{HCOOH}$ ),  $3582$  i  $3554\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{DCOOH}$ ) o stosunkowo wysokiej intensywności integralnej, które pochodzą od drgań  $\nu_{\text{O-H}}$  niezasocjowanych grup O-H.

Porównując własności spektralne pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  dla  $\text{HCOOH}$  i  $\text{DCOOH}$  oraz pasm  $\nu_{\text{O-D}}$  próbek  $\text{DCOOD}$  i  $\text{HCOOD}$  (**Rys. 6.1-6.3**) obserwowanych w fazie gazowej, można zauważyć istotne różnice w strukturze subtelnej analizowanych pasm w przypadku molekuł kwasu mrówkowego, posiadających jednakowe izotopy wodoru w grupie C-X (gdzie  $X = \text{H}$  lub  $\text{D}$ ) i w mostku wodorowym, w porównaniu z widmami molekuł o mieszanym składzie izotopowym. Różnice te wyrażają się obecnością intensywnych, wąskich linii spektralnych zaburzających wyraźnie strukturę subtelą tych pasm. Wspomniane linie spektralne zostały na **Rys. 6.1 i 6.3** zaznaczone poprzez podanie ich częstości (odpowiednio  $2938\text{ cm}^{-1}$ ,  $2232\text{ cm}^{-1}$ ). Na podstawie danych literaturowych dotyczących widm Ramana  $\text{HCOOH}$  i  $\text{DCOOD}$  [323,329] wiadomo, że linie te pochodzą od drgań rozciągających wiązania odpowiednio C-H oraz C-D, aczkolwiek zaskakują one swoją anomalnie wysoką intensywnością integralną. A zatem widma w podczerwieni kwasu mrówkowego,  $\text{HCOOH}$  i  $\text{DCOOD}$ , w fazie gazowej mają wyjątkowo ciekawą, z spektralnego punktu widzenia, strukturę subtelą, która nie

znajduje odzwierciedlenia w widmach w podczerwieni innych prostych kwasów karboksylowych.

Analogiczny efekt spektralny, polegający na wzroście intensywności pasm  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{C-D}$  w widmach fazy gazowej kwasów  $HCOOH$  i  $DCOOD$ , nie występuje w widmach w podczerwieni pochodnych izotopowych kwasu octowego,  $CH_3COOH$  i  $CD_3COOD$ , zmierzonych w fazie gazowej (**Rys. 6.4**). Pasma  $\nu_{O-H}$  gazowych próbek  $CH_3COOH$  i  $CD_3COOD$  charakteryzują się daleko idącym podobieństwem kształtów, struktury subtelnej oraz rozkładu intensywności w gałęziach krótko- i długofalowej. Jakościowo podobny efekt braku wzmocnienia pasm  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{C-D}$  nie występuje również w przypadku pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  w widmach gazowych próbek  $CD_3COOH$  i  $CH_3COOD$  [181,272].

Pierwsze ilościowe podejście teoretyczne do problemu interpretacji widm w podczerwieni izotopomerów kwasu mrówkowego w fazie gazowej zostało przedstawione przez *Flakusa* w 1980r. [272]. Przyjmując model oddziaływania *dipol-dipolowego* autor przeprowadził obliczenia modelowe kształtu pasm widm w podczerwieni pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego oraz zauważył, że najbardziej prawdopodobnym wytłumaczeniem istnienia intensywnych linii spektralnych przy częstościach rzędu  $3000\text{ cm}^{-1}$  w widmach fazy gazowej kwasu mrówkowego  $HCOOH$  jest rezonans drgań normalnych, obejmujący drgania rozciągające wiązanie C-H i protonowe drgania rozciągające wysokiej częstości  $\nu_{O-H}$ . Podobne sprzężenie drgań, angażujące drgania rozciągające wiązania C-D i deuteronowe drgania  $\nu_{O-D}$ , wpływa na kształt pasm  $\nu_{O-D}$  w widmach gazowych próbek  $DCOOD$ . Ponowna weryfikacja zaproponowanego przez *Flakusa* modelu sugeruje jednak, że mechanizm wspomnianego sprzężenia drgań  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$  nie ma charakteru oddziaływania typu *dipol-dipolowego*. Wniosek ten wyprowadzony być może w oparciu o nowe rezultaty eksperymentalne, dotyczące badań spektralnych kryształów kwasu mrówkowego.

Należy dodać, że omawiane efekty sprzężenia drgań  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$  nie mają swojego źródła w szczególnej strukturze macierzy współczynników kinematycznych  $\mathbf{G}$  w teorii *Wilsona* [338] w przypadku drgań normalnych molekuł kwasu mrówkowego. Analizując wartości elementów macierzy  $\mathbf{G}$ , obliczonych metodą *Wilsona*, w przypadku molekuł izotopomerów kwasu mrówkowego można zauważyć, że odpowiednie nediagonalne elementy macierzy  $\mathbf{G}$  dla drgań wewnętrznych rozciągających wiązania O-H i C-H, przyjmują wartość zerową. Ten fakt jest wystarczający, aby móc twierdzić, że rezonans drgań  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$  ma zupełnie inne źródło niż czysto mechaniczne sprzężenie drgań obydwu grup atomowych.

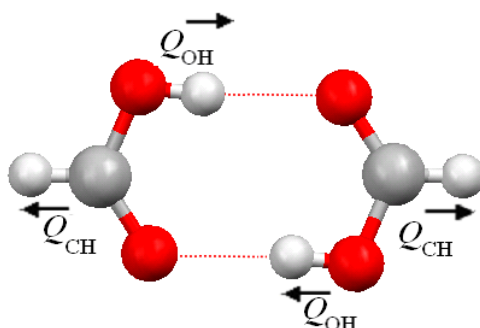
Wyżej zaprezentowana fakty, teoretyczne oraz eksperymentalne, stają się więc inspiracją do ponownego zastanowienia się nad przyczyną występowania w widmach w podczerwieni izotopomerów kwasu mrówkowego  $\text{HCOOH}$  i  $\text{DCOOD}$ , pasm  $\nu_{\text{C-H}}$  i  $\nu_{\text{C-D}}$ , o anomalnie wysokiej intensywności.

## 6.2. TEORETYCZNY OPIS REZONANSU DRGAŃ ROZCIĄGAJĄCYCH $\nu_{\text{C-H}}$ I $\nu_{\text{O-H}}$

### 6.2.1. Molekuła $\text{HCOOH}$ związana wodorowo

W niniejszym rozdziale zaproponowany zostanie wibronowy model rezonansu obydwu drgań w wodorowo związanych molekułach kwasu mrówkowego. Model ten jest rezultatem analizy widm w zakresie podczerwieni, zmierzonych dla różnych pochodnych izotopowych kwasów mrówkowego jak i octowego, uzyskanych w różnych stanach skupienia: gazowym, ciekłym i krystalicznym [180,181]. W wyborze podejścia teoretycznego pomogła ilościowa interpretacja tych widm, dokonana w ujęciu teorii *silnego sprzężenia*, opracowanej dla opisu widm układów związanych wodorowo zmierzonych w podczerwieni [157,241,273]. Wyniki wspomnianych badań pokazały, że własności spektralne obydwu zasocjowanych układów molekularnych, tj. kwasu mrówkowego i octowego, są w znacznym stopniu zdeterminowane przez ich własności elektronowe. Podstawowe założenia proponowanego modelu przedstawiono w poniższej części rozdziału.

W fazie gazowej cząsteczki kwasu mrówkowego asocjują z utworzeniem cyklicznych, centrosymetrycznych układów wiązań wodorowych. Dimer wiązań wodorowych kwasu mrówkowego schematycznie przedstawiono na **Rys. 6.5**. Symbolami  $Q_{\text{OH}}$  i  $Q_{\text{CH}}$  oznaczono współrzędne normalne drgań rozciągających wiązania O–H i C–H.



**Rys. 6.5.** Wodorowo związany dimer kwasu mrówkowego w fazie gazowej. Strzałkami zaznaczono wychylenia atomów wodoru podczas drgań normalnych  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$ . Symbole  $Q_{\text{O-H}}$  i  $Q_{\text{C-H}}$  oznaczają kolejno współrzędne normalne tych drgań.

W celu zrozumienia natury rezonansu drgań rozciągających  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{C-D}$ , w prezentowanym podejściu teoretycznym rozważmy uproszczony model, w którym za własności spektralne rozpatrywanego układu wiązań wodorowych są odpowiedzialne sprzężenia między drganiami rozciągającymi wiązania O–H i C–H a ruchami elektronów, w wodorowo związanej molekuły kwasu mrówkowego (w dimerze wiązań wodorowych).

Wibronowy hamiltonian pojedynczej cząsteczki związanej wodorowo ma postać:

$$H(q, Q) = T_{el}(q) + T_{osc}(Q) + U(q, Q); \quad (6.1)$$

gdzie:  $q$  – współrzędne elektronów,

$Q = (Q_{OH}, Q_{CH})$  – oscylacyjne współrzędne normalne drgań rozciągających wiązania O–H i C–H dla molekuły HCOOH,

$T_{el}(q)$  – operator energii kinetycznej elektronów,

$T_{osc}(Q)$  – operator energii kinetycznej obydwu drgań rozciągających,

$U(q, Q_0)$  – operator energii potencjalnej związanej wodorowo molekuły kwasu mrówkowego dla ustalonego położenia jąder atomowych.

Wibronowa funkcja falowa dla cząsteczki HCOOH spełnia równanie *Schrödingera*:

$$H(q, Q) \Psi(q, Q) = E \Psi(q, Q); \quad (6.2)$$

gdzie:  $E$  – wartość własna energii,

$\Psi$  – funkcje własne wibronowego hamiltonianu.

Zakładamy, że:

$$\Psi(q, Q) = \phi(Q) \psi(q, Q); \quad (6.3)$$

gdzie:  $\phi$  – wibracyjna funkcja falowa,

$\psi$  – elektronowa funkcja falowa.

A zatem elektronowy hamiltonian pojedynczej cząsteczki związanej wodorowo można zapisać w postaci:

$$H_{el}(q, Q) = T_{el}(q) + U(q, Q); \quad (6.4)$$

natomiast elektronową funkcję takiego równania *Schrödingera* dla elektronowego hamiltonianu zapisać można jako:

$$H_{el}(q, Q) \psi_n(q, Q) = E_n(Q) \psi_n(q, Q); \quad (6.5)$$

gdzie:  $\psi_n(q, Q)$  – adiabatyczna funkcja elektronowa *Herzberga-Tellera* jest dana wyrażeniem:

$$\psi_n(q, Q) = \psi_n^0(q, Q_0) + \sum_{m \neq n} c_{mn}(Q) \psi_m^0(q, Q_0); \quad (6.6)$$

gdzie:  $c_{mn}(Q)$  - współczynniki rozwinięcia *Herzberga-Tellera* [243] dane są wyrażeniem:

$$c_{mn}(Q) = \frac{\langle m | \Delta H(q, Q) | n \rangle}{E_n(Q_0) - E_m(Q_0)} + \sum_{l \neq n} \frac{\langle m | \Delta H(q, Q) | l \rangle \langle l | \Delta H(q, Q) | n \rangle}{[E_n(Q_0) - E_m(Q_0)][E_n(Q_0) - E_l(Q_0)]} + \dots; \quad (6.7)$$

$\psi_{n,m}^0(q, Q_0)$  - funkcje elektronowe w przybliżeniu CA („*crude adiabatic approximation*” [243]), odpowiadające równowagowej konfiguracji jąder atomów wodoru w  $n$ -tym stanie elektronowym, będące funkcjami własnymi elektronowego hamiltonianu  $H_{el}^0(q, Q_0)$ , który jest stałym członem względem  $Q$  w rozwinięciu w szereg *Taylor’a* zdefiniowanym w postaci:

$$H_{el}(q, Q) = H_{el}^0(q, Q_0) + \Delta H(q, Q); \quad (6.8)$$

$$\text{gdzie: } \Delta H(q, Q) = H'_{el}(q, Q) + H''_{el}(q, Q) + \dots \quad (6.9)$$

$$\text{oraz: } H'_{el}(q, Q) = \sum_k \left( \frac{\partial H_{el}(q, Q)}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k; \quad (6.10)$$

$$H''_{el}(q, Q) = \frac{1}{2} \sum_k \sum_h \left( \frac{\partial^2 H_{el}(q, Q)}{\partial Q_k \partial Q_h} \right)_0 Q_k Q_h; \quad (6.11)$$

gdzie współczynniki  $k$  i  $h$  – numerują współrzędne normalne.

Podstawiając równanie (6.8) do równania (6.7) wyrażenie na współczynniki rozwinięcia  $c_{nm}(Q)$  na przyjmie postać:

$$c_{mn}(Q) = \sum_k \frac{\langle m | \left( \frac{\partial H(q, Q)}{\partial Q_k} \right)_{Q_0} | n \rangle}{E_n(Q_0) - E_m(Q_0)} Q_k + \quad (6.12)$$

$$\sum_{k,h} \left\{ \frac{\langle m | \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 H(q, Q)}{\partial Q_k \partial Q_h} \right)_{Q_0} | n \rangle}{E_n(Q_0) - E_m(Q_0)} + \sum_{l \neq n} \frac{\langle m | \left( \frac{\partial H(q, Q)}{\partial Q_k} \right)_{Q_0} | l \rangle \langle l | \left( \frac{\partial H(q, Q)}{\partial Q_h} \right)_{Q_0} | n \rangle}{[E_n(Q_0) - E_m(Q_0)][E_n(Q_0) - E_l(Q_0)]} \right\} Q_k Q_h + \dots$$

Wibracyjne funkcje falowe cząsteczki HCOOH są opisane za pomocą równania:

$$(T_n(Q) + E_n(Q)) \phi_{nl}(Q) = E_n \phi_{nl}(Q); \quad (6.13)$$

gdzie:  $E_n(Q)$  – średnia energia ruchu elektronowego, odgrywająca rolę potencjału dla drgań w molekuale HCOOH w  $n$ -tym stanie elektronowym, zaś  $l$  – numeruje stany drgań w molekuale HCOOH.



### 6.2.2. Rezonans drgań rozciągających $\nu_{C-H}$ i $\nu_{O-H}$

W warunkach rezonansu drgań rozciągających wiązania C–H i O–H, hamiltonian wibronowy pojedynczej cząsteczki związanej wodorowo w podstawowym stanie elektronowym może być przedstawiony jako:

$$H_{MOL} = \hat{T}_{osc}^0(Q_{OH}) + \hat{T}_{osc}^0(Q_{CH}) + H_{el}(q, Q_{OH}^{OH}, Q_{CH}^{CH}) + \left( \frac{\partial H_{el}(q, Q_{OH}, Q_{CH})}{\partial Q_{OH}} \right)_0 Q_{OH} + \left( \frac{\partial H_{el}(q, Q_{OH}, Q_{CH})}{\partial Q_{CH}} \right)_0 Q_{CH} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 H_{el}(q, Q_{OH}, Q_{CH})}{\partial Q_{OH} \partial Q_{CH}} \right)_0 Q_{OH} Q_{CH}. \quad (6.14)$$

Hamiltonian wibronowy pojedynczej cząsteczki związanej wodorowo ( $H_{MOL}$ ) uśredniony względem współrzędnych elektronowych przyjmuje ogólną postać:

$$\bar{H}_{MOL} = T_{osc}(Q_{OH}) + T_{osc}(Q_{CH}) + \bar{U}(Q_{OH}) + \bar{U}(Q_{CH}) + C(Q_{OH}, Q_{CH}); \quad (6.15)$$

gdzie:  $C(Q_{OH}, Q_{CH})$  – parametr sprzężenia drgań rozciągających wiązania O–H i C–H, który jest ostatnim członem w rozwinięciu (6.14) uśrednionym względem współrzędnych elektronowych.

W podstawowym stanie elektronowym i w podstawowym stanie rozciągających drgań protonowych dla pojedynczej cząsteczki związanej wodorowo, wibronowa funkcja falowa może być zapisana jako:

$$\Psi_{00}^G(q, Q_{OH}, Q_{CH}) = \psi_{el}(q) \pi_0^0(Q_{OH}, Q_{CH}); \quad (6.16)$$

$$\text{gdzie: } \pi_0^0(Q_{OH}, Q_{CH}) = \phi_{00}^{OH}(Q_{OH}) \phi_{00}^{CH}(Q_{CH}). \quad (6.17)$$

Gdy jedno z wiązań, O–H lub C–H, jest w jego wzbudzonym stanie wibracyjnym, pełna wibronowa funkcja falowa przyjmuje bardziej ogólną postać:

$$\Psi^E(q, Q_{OH}, Q_{CH}) = \alpha(q) \phi_1(Q_{OH}) \phi_0(Q_{CH}) + \beta(q) \phi_0(Q_{OH}) \phi_1(Q_{CH}); \quad (6.18)$$

gdzie:  $\alpha$  i  $\beta$  – współczynniki rozwinięcia, które są funkcjami elektronowymi,

$\phi_1^{OH}$  i  $\phi_0^{OH}$  – funkcje własne hamiltonianu  $H_{OH}$  opisującego drgania rozciągające wiązanie O–H, kolejno w pierwszym stanie wzbudzonym i w stanie podstawowym,  
 $\phi_1^{CH}$  i  $\phi_0^{CH}$  – funkcje własne hamiltonianu  $H_{CH}$  opisującego drgania rozciągające wiązanie C–H w pierwszym stanie wzbudzonym i w stanie podstawowym.

Uśredniona po współrzędnych elektronowych funkcja falowa pojedynczego wiązania wodorowego w dimerze, w stanie wibracyjnie wzbudzonym, ma postać:

(6.19)

$$\bar{\Phi}^E(Q_{OH}, Q_{CH}) = \bar{\alpha}\phi_1(Q_{OH})\phi_0(Q_{CH}) + \bar{\beta}\phi_0(Q_{OH})\phi_1(Q_{CH}) = \bar{\alpha}\pi_A(Q_{OH}, Q_{CH}) + \bar{\beta}\pi_B(Q_{OH}, Q_{CH})$$

W celu określenia wibracyjnych funkcji falowych wykonuje się następujące przekształcenia: wibracyjne równie *Schrödingera* z hamiltonianami pojedynczej cząsteczki związanej wodorowo przedstawione jako:

$$\bar{H}_{MOL}(Q_{OH}, Q_{CH})\bar{\Phi}^E(Q_{OH}, Q_{CH}) = E\bar{\Phi}^E(Q_{OH}, Q_{CH}); \quad (6.20)$$

oraz wibracyjną funkcję falową pojedynczej cząsteczki związanej wodorowo w stanie wzbudzonym (6.19), mnoży się lewostronnie, w pierwszym przypadku przez  $\pi_A$ , a w drugim przez  $\pi_B$ , a następnie całkuje względem współrzędnych wibracyjnych  $Q_{OH}$  i  $Q_{CH}$ . Używając notacji macierzowej otrzymujemy układ dwóch równań:

$$\begin{bmatrix} E_1^{OH} + E_0^{CH}, & C_{HH}' \\ C_{HH}', & E_0^{OH} + E_1^{CH} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\alpha} \\ \bar{\beta} \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \bar{\alpha} \\ \bar{\beta} \end{bmatrix} \quad (6.21)$$

gdzie symbole  $E_1^{OH}$ ,  $E_0^{OH}$ ,  $E_1^{CH}$ ,  $E_0^{CH}$  i  $C_{HH}'$  są zdefiniowane jako:

$$E_1^{OH} = \langle \phi_1^{OH} | \hat{T}_{osc}(Q_{OH}) + \frac{1}{2}f_1Q_{OH}^2 | \phi_1^{OH} \rangle_{Q_{OH}}; \quad E_0^{OH} = \langle \phi_0^{OH} | \hat{T}_{osc}(Q_{OH}) + \frac{1}{2}f_1Q_{OH}^2 | \phi_0^{OH} \rangle_{Q_{OH}} \quad (6.22)$$

$$E_1^{CH} = \langle \phi_1^{CH} | \hat{T}_{osc}(Q_{CH}) + \frac{1}{2}f_2Q_{CH}^2 | \phi_1^{CH} \rangle_{Q_{CH}}; \quad E_0^{CH} = \langle \phi_0^{CH} | \hat{T}_{osc}(Q_{CH}) + \frac{1}{2}f_2Q_{CH}^2 | \phi_0^{CH} \rangle_{Q_{CH}} \quad (6.23)$$

$$\text{oraz: } C_{HH}' = \langle \phi_0^{OH} \phi_1^{CH} | C | \phi_1^{OH} \phi_0^{CH} \rangle_{Q_{OH}, Q_{CH}} \quad (6.24)$$

Po przekształceniach matematycznych układ równań (6.21) można przedstawić w następującej postaci:

$$\begin{bmatrix} \frac{3}{2}\hbar\omega_{OH} + \frac{1}{2}\hbar\omega_{CH}, & C_{HH}' \\ C_{HH}', & \frac{1}{2}\hbar\omega_{OH} + \frac{3}{2}\hbar\omega_{CH} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\alpha} \\ \bar{\beta} \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \bar{\alpha} \\ \bar{\beta} \end{bmatrix} \quad (6.25)$$

Zakładając, że:  $\Delta_{HH} = \hbar\omega_{OH} - \hbar\omega_{CH}$  (odpowiednio dla DCOOD:  $\Delta_{DD} = \hbar\omega_{OD} - \hbar\omega_{CD}$ ), macierz energii przyjmuje postać:

$$H = \begin{bmatrix} \Delta_{HH}, & C_{HH}' \\ C_{HH}', & 0 \end{bmatrix}. \quad (6.26)$$

$$\text{Równanie sekularne: } \begin{bmatrix} \Delta_{HH} - E, & C_{HH}' \\ C_{HH}', & -E \end{bmatrix} = 0 \quad (6.27)$$

ma dwa rozwiązania:

$$E_1 = \frac{1}{2} \left( \Delta_{HH} - \sqrt{\Delta_{HH}^2 + 4C_{HH}'^2} \right) \quad \text{i} \quad E_2 = \frac{1}{2} \left( \Delta_{HH} + \sqrt{\Delta_{HH}^2 + 4C_{HH}'^2} \right) \quad (6.28)$$

Jeśli  $\Delta_{HH} > 0$ , to  $E_1$  oznacza energię drgań  $\nu_{C-H}$  natomiast  $E_2$  energię drgań  $\nu_{O-H}$ .

Współczynniki rozwinięcia,  $\bar{\alpha}$  i  $\bar{\beta}$ , przy spełnionym warunku:  $\Delta_{HH} > 0$ , dla drgań  $\nu_{C-H}$  wynoszą:

$$\bar{\alpha}_1 = \frac{\Delta_{HH} - X_{HH}}{\sqrt{4C_{HH}'^2 + (\Delta_{HH} - X_{HH})^2}} \quad ; \quad \bar{\beta}_1 = \frac{2C_{HH}'}{\sqrt{4C_{HH}'^2 + (\Delta_{HH} - X_{HH})^2}} \quad (6.29)$$

$$\text{gdzie: } X_{HH} = \sqrt{\Delta_{HH}^2 + 4C_{HH}'^2}$$

natomiast dla drgań  $\nu_{O-H}$ :

$$\bar{\alpha}_2 = \frac{\Delta_{HH} + X_{HH}}{\sqrt{4C_{HH}'^2 + (\Delta_{HH} + X_{HH})^2}} \quad ; \quad \bar{\beta}_2 = \frac{2C_{HH}'}{\sqrt{4C_{HH}'^2 + (\Delta_{HH} + X_{HH})^2}} \quad (6.30)$$

Zdefiniujmy wibracyjne momenty przejść do mieszanych stanów wzbudzonych drgań  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{C-H}$ :

$$P^- \equiv \langle \phi_0^{OH} \phi_0^{CH} | \bar{\mu} | (\bar{\alpha}_1 \phi_1^{OH} \phi_0^{CH} + \bar{\beta}_1 \phi_0^{OH} \phi_1^{CH}) \rangle_{Q_{OH}, Q_{CH}} \quad ; \quad (6.31)$$

$$P^+ \equiv \langle \phi_0^{OH} \phi_0^{CH} | \bar{\mu} | (\bar{\alpha}_2 \phi_1^{OH} \phi_0^{CH} + \bar{\beta}_2 \phi_0^{OH} \phi_1^{CH}) \rangle_{Q_{OH}, Q_{CH}} \quad ; \quad (6.32)$$

$$P^+ \equiv |\bar{\alpha}_2 \vec{M}_{OH} + \bar{\beta}_2 \vec{M}_{CH}|^2 \quad P^- \equiv |\bar{\alpha}_1 \vec{M}_{OH} + \bar{\beta}_1 \vec{M}_{CH}|^2 \quad ; \quad (6.33)$$

$$\vec{M}_{CH} = \langle \phi_0^{CH} | \bar{\mu} | \phi_1^{CH} \rangle_{Q_{CH}} \quad \vec{M}_{OH} = \langle \phi_0^{OH} | \bar{\mu} | \phi_1^{OH} \rangle_{Q_{OH}} \quad ; \quad (6.34)$$

Po wykonaniu przekształceń matematycznych wzory na prawdopodobieństwo przejść mają postać:

$$P^- \equiv \left\{ |\bar{\alpha}_1 \vec{M}_{OH}|^2 + 2\bar{\alpha}_1 \bar{\beta}_1 |\vec{M}_{OH}| |\vec{M}_{CH}| \cos \kappa + |\bar{\beta}_1 \vec{M}_{CH}|^2 \right\} \quad ; \quad (6.35)$$

$$P^+ \equiv \left\{ |\bar{\alpha}_2 \vec{M}_{OH}|^2 + 2\bar{\alpha}_2 \bar{\beta}_2 |\vec{M}_{OH}| |\vec{M}_{CH}| \cos \kappa + |\bar{\beta}_2 \vec{M}_{CH}|^2 \right\} \quad ; \quad (6.36)$$

gdzie:  $\kappa$  – kąt pomiędzy wektorami  $\vec{M}_{OH}$  i  $\vec{M}_{CH}$ .

### 6.3. SPEKTRALNE KONSEKWENCJE PRZYJĘTEGO MODELU TEORETYCZNEGO

Z powyżej przedstawionego teoretycznego opisu rezonansu drgań rozciągających  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$  oraz równań (6.29, 6.30) wynika, że o istnieniu i o skali sprzężenia pomiędzy drganiami  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$  decydują dwa parametry:  $\Delta_{HH}$  (gdzie:  $\Delta_{HH} = \hbar\omega_{OH} - \hbar\omega_{CH}$ ) oraz  $C_{HH}'$ . Wartości tych parametrów i wzajemna relacja pomiędzy nimi mają wpływ na wartości współczynników rozwinięcia  $\bar{\alpha}$  i  $\bar{\beta}$ , które wnoszą swój wkład do mieszania vibracyjnych funkcji falowych w przypadku rezonansu. W wyniku rezonansu obydwu drgań, żadne z nich nie ma już czystej formy i jest „rozmyte” na obydwa wiązania, O–H i C–H. Mechanizm sprzężenia prowadzi do przekazywania intensywności z pasma  $\nu_{O-H}$  na rzecz pasma  $\nu_{C-H}$ . By uzmysłowić sobie wpływ parametrów sprzężenia  $\Delta_{HH}$  i  $C_{HH}'$  na wzajemną relację pomiędzy parametrami  $\bar{\alpha}$  i  $\bar{\beta}$ , w równaniach (6.29, 6.30) rozważyć należy trzy przypadki:

1. Grupy atomów O–H i C–H drgają z bardzo przybliżonymi częstotliwościami.

Z taką sytuacją mamy do czynienia, gdy molekula jest związana wodorowo. Z asocjacją molekuly wiąże się znaczne obniżenie częstości drgania rozciągającego  $\nu_{O-H}$ . W rezultacie parametr  $\Delta_{HH}$  przyjmuje wartość mniejszą od wartości parametru  $C_{HH}'$ , tzn.  $\Delta_{HH} < C_{HH}'$ . W tym przypadku bezwzględne wartości współczynników  $\bar{\alpha}$  i  $\bar{\beta}$  są bardzo do siebie zbliżone i zależą głównie od wielkości parametru sprzężenia drgań rozciągających wiązanie O–H i C–H. Spektralnym efektem założonej relacji pomiędzy wartościami parametrów  $\Delta_{HH}$  i  $C_{HH}'$  jest efektywny rezonans wspomnianych drgań, przejawiający się silnym wzrostem intensywności linii spektralnej, odpowiadającej drganiom rozciągającym wiązanie C–H w przypadku HCOOH, czy też wiązanie C–D w przypadku DCOOD.

2. Częstości drgań rozciągających,  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$ , znacznie się różnią od siebie – różnica częstości drgań rozciągających  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$  w przypadku niezasocjowanych molekuł wynosi ok.  $600\text{ cm}^{-1}$ . W tej sytuacji parametr  $\Delta_{HH}$  swoją wartością przewyższa znacznie parametr  $C_{HH}'$ , tzn.  $\Delta_{HH} > C_{HH}'$ . W rezultacie praktycznie nie dochodzi do rezonansu drgań rozciągających  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$ , a linie spektralne odpowiadające drganiom rozciągającym  $\nu_{C-H}$  oraz  $\nu_{C-D}$  charakteryzują się stosunkowo bardzo niskimi intensywnościami, zaburzając jedynie bardzo nieznacznie kontury pasm  $\nu_{O-H}$  lub  $\nu_{O-D}$ .

3. Przypadek pośredni, gdy częstotliwości drgań rozciągających  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$  zauważalnie różnią od siebie, ale różnica częstotliwości nie jest zbyt duża.

W tym przypadku o intensywności pasma  $\nu_{C-H}$ , wskazującej na występowanie rezonansu drgań  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$ , decyduje wzajemna relacja pomiędzy wartościami parametrów  $\Delta_{HH}$  i  $C_{HH}'$ . Na wartość parametru  $\Delta_{HH}$  może wpływać zmiana stanu skupienia asocjującej substancji. W zależności od wielkości parametru  $\Delta_{HH}$ , przesunięcia pasma drgań  $\nu_{O-H}$  związanego ze zmianą stanu skupienia izotopomerów kwasu mrówkowego, obserwuje się mniej bądź bardziej intensywną linię  $\nu_{C-H}$ , świadczącą o istnieniu sprzężenia pomiędzy drganiami  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$  oraz o zachodzeniu zjawiska rezonansowej redystrybucji intensywności pomiędzy pasmami sprzęgających się drgań. Sytuację taką obserwujemy analizując widma HCOOH i DCOOD w trzech stanach skupienia.

#### 6.4. PODSUMOWANIE

Źródłem efektów spektralnych polegających na występowaniu w widmach w podczerwieni kwasu mrówkowego, HCOOH i DCOOD, w fazie gazowej pasm  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{C-D}$  o anomalnie wysokiej intensywności integralnej jest zjawisko rezonansu drgań rozciągających C-H,  $\nu_{C-H}$ , i protonowych drgań rozciągających wysokiej częstotliwości,  $\nu_{O-H}$ . Sprzężenie drgań rozciągających  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$  występuje tylko i wyłącznie w przypadku zasocjowanych molekuł, ponieważ tworzeniu wiązań wodorowych towarzyszy znaczne obniżenie częstotliwości drgania  $\nu_{O-H}$ , którego częstota staje się porównywalna z częstotliwością drgania  $\nu_{C-H}$ . Ta redukcja częstotliwości drgania  $\nu_{O-H}$ , połączona z niewielką odległością pomiędzy oddziaływującymi ze sobą grupami w molekułach kwasu mrówkowego (grupa hydroksylowa sąsiaduje z grupą C-H), sprzyja występowaniu zjawiska rezonansu. Należy zauważyć, że ze sprzężeniem drgań  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$  mamy do czynienia w izotopomerach kwasu mrówkowego, HCOOH i DCOOD, posiadających identyczne izotopy wodoru. Omawiane efekty nie występują natomiast w przypadku DCOOH i HCOOD, gdyż drgania protonów i deuteronów nie mogą ze sobą efektywnie się sprzęgać na skutek dużych różnic w częstotliwościach drgań.

Zmiana stanu skupienia kwasu mrówkowego, gaz-ciecz, powoduje jedynie stosunkowo niewielką zmianę w położeniu pasma  $\nu_{O-H}$ , które tylko nieznacznie przesuwa się w kierunku niższych częstotliwości (nieznacznie zmienia się wartość parametru  $\Delta_{HH}$ ) oraz obniżenie intensywności pasma  $\nu_{C-H}$ . Z rozmyciem konturu pasma  $\nu_{O-H}$ , towarzyszącemu

temu przejściu fazowemu, związane jest również częściowe rozmycie linii spektralnej odpowiadającej drganiu  $\nu_{C-H}$ .

Z przejściem fazowym ciec-z-ciało stałe związana jest natomiast istotna zmiana struktury subtelnej oraz znaczne przesunięcie widma w kierunku niższych częstości (o ok.  $400\text{ cm}^{-1}$ ), w stosunku do względnego położenia odpowiednich pasm zmierzonych dla próbek ciekłych. Tak duże przesunięcie przekłada się na znaczący wzrost parametru  $\Delta_{HH}$ , a w rezultacie na znaczącą różnicę wartości parametrów  $\Delta_{HH}$  i  $C_{HH}'$ . A zatem spektralnym efektem wspomnianej zmiany stanu skupienia jest znaczący zanik sprzężenia, obejmującego drgania  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$ . W konsekwencji linia drgań  $\nu_{C-H}$  będzie miała jedynie śladową intensywność w widmach fazy krystalicznej HCOOH (**Rys. 6.1**).

Z zastąpieniem atomów wodoru deuterem w cząsteczce kwasu mrówkowego wiąże się dwukrotnie obniżenie parametru sprzężenia obydwu drgań,  $C_{DD}'$  w stosunku do wartości parametru  $C_{HH}'$ . Równocześnie jedynie  $\sqrt{2}$  razy mniejszy jest parametr  $\Delta_{DD}$  w porównaniu z wartością parametru  $\Delta_{HH}$ . Spektralną konsekwencją redukcji wartości tych parametrów jest znacznie mniejsza intensywność linii spektralnej przyporządkowanej drganiu rozciągającemu  $\nu_{C-D}$ , we wszystkich stanach skupienia próbek DCOOD, w porównaniu z intensywnością integralną pasma  $\nu_{C-H}$  w widmach fazy gazowej i ciekłej HCOOH. Jest to wynik osłabienia rezonansu sprzęgających się drgań, na skutek wpływu masy atomów wodoru na przebieg tego zjawiska.

Opisane powyżej zależności pomiędzy wartościami parametrów  $\Delta_{HH}$  i  $C_{HH}'$ , a obserwowanymi na widmach podczerwonych efektami spektralnymi mają potwierdzenie w obliczeniach opartych na wzorach 6.29-6.36. Na podstawie widma w podczerwieni kwasu mrówkowego, HCOOH, w fazie gazowej można ocenić, że parametr  $\Delta_{HH}$  przyjmuje wartość równą  $120\text{ cm}^{-1}$ , zaś długości wektorów momentów przejść spełniają zależność  $|\vec{M}_{OH}| : |\vec{M}_{CH}| = 10 : 1$ . Zakładając ponadto, że kąt  $\kappa$  pomiędzy wektorami momentów przejść  $\vec{M}_{OH}$  i  $\vec{M}_{CH}$  wynosi  $180^\circ$  a stała sprzężenia  $C_{HH}'$  jest równa  $40\text{ cm}^{-1}$  obliczyć można wartości prawdopodobieństw przejść  $P^-$  i  $P^+$ , przy założonych wartościach parametrów sprzężenia, które są równe:  $P^- = 8.397$  oraz  $P^+ = 91.603$ . A zatem przy wartościach  $\Delta_{HH} = 120\text{ cm}^{-1}$  oraz  $C_{HH}' = 40\text{ cm}^{-1}$  następuje przekazanie ok. 10 % intensywności z pasma  $\nu_{O-H}$  na rzecz pasma  $\nu_{C-H}$ .

Podobną relację można zauważyć rozpatrując efekt deuterowania. Wymianie atomu wodoru na deuter w cząsteczce kwasu mrówkowego towarzyszy zmniejszenie parametru  $\Delta_{DD}$  o  $\sqrt{2}$  razy w stosunku do  $\Delta_{HH}$  oraz dwukrotne zmniejszenie wartości parametru  $C_{DD}'$ . Wobec powyższego:  $\Delta_{DD} = \sqrt{2} \cdot \Delta_{HH} = \sqrt{2} \cdot 120 = 84.85 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $C_{DD}' = 20 \text{ cm}^{-1}$ . Przyjmując, że  $|\vec{M}_{OD}| : |\vec{M}_{CD}| = 10 : 1$  oraz  $\kappa = 180$  otrzymano następujące wartości  $P^-$  i  $P^+$ : 4.773 i 95.227. A zatem, z wymianą izotopową H/D wiąże się dwukrotne pomniejszenie ilości przekazywanej intensywności z pasma  $\nu_{O-D}$  na rzecz pasma  $\nu_{C-D}$ , co jest widoczne na widmie w podczerwieni DCOOD w fazie gazowej.

#### 6.4.1. Przypadek widm w podczerwieni kwasu octowego

Kwas octowy, posiadający aż trzy atomy wodoru w grupie metylowej w cząsteczce, powinien teoretycznie charakteryzować się znacznymi efektami spektralnymi sprzężenia, obejmującego drgania rozciągające  $\nu_{C-H}$  i protonowe drgania rozciągające wysokiej częstotliwości  $\nu_{O-H}$ . Występowaniu efektów sprzężenia drgań  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$  sprzyja liczba wiązań C-H w molekuale (trójkrotnie większa aniżeli w przypadku molekuły kwasu mrówkowego) ale również względnie bliskie położenie pasm  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$ , które w widmie w podczerwieni w fazie gazowej występują w zbliżonym zakresie częstotliwości, co także przenosi się na małą wartość parametru  $\Delta_{HH}$ . Tak więc warunki strukturalne oraz spektroskopowe dla wystąpienia skutecznego sprzężenia obydwu typów drgań, w przypadku kwasu octowego, są pozornie w przynajmniej równym stopniu spełnione, jak w przypadku kwasu mrówkowego.

Analizując widma w podczerwieni różnych pochodnych izotopowych kwasu octowego, zmierzone dla trzech stanów skupienia, nie stwierdza się jednakże dowodów spektralnych świadczących o istnieniu wspomnianego sprzężenia drgań  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$ . Widma kolejnych faz, gazowej, ciekłej i krystalicznej, charakteryzują się znikomo niską intensywnością pasm  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{C-D}$ , które prawie niezauważalnie zaburzają kontur pasm odpowiadającym protonowym i deuteronomowym drganiom rozciągającym. A zatem w ramach zaproponowanego modelu należy poddać wnikliwej analizie kwestię braku rezonansu drgań  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$  w tym przypadku. Najbardziej sensownymi przyczynami braku efektywnego sprzężenia się ze sobą drgań  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$  wydają się być:

1. Znaczna odległość pomiędzy oddziałującymi ze sobą grupami, hydroksylową i metylową, co utrudnia efektywne sprzężenie obydwu typów drgań w molekuale, również w sensie mechanicznym. Skutkować to może małą wartością parametru  $C_{HH}'$ .
2. Wpływ grupy metylowej, która będąc grupą elektrono-akceptorową, wyciąga elektrony z pozostałej części molekuly, zmniejszając również gęstość elektronową w obszarze wiązania wodorowego. Skutkować to powinno dalszym osłabieniem efektywności mechanizmu sprzężenia wibronowego typu *Herzberga-Teller* [242] w wodorowo związanej molekuale kwasu octowego, co wyraża się kolejnym pomniejszeniem wartości parametru sprzężenia  $C_{HH}'$ .

Wpływ grupy metylowej na widmo w podczerwieni kwasu octowego  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i  $\text{CD}_3\text{COOD}$  okazał się być szczególnie istotny w przypadku generowania widm fazy krystalicznej, odpowiednio w zakresie pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$ . W oparciu o ilościową analizę spolaryzowanych widm w podczerwieni monokrystalicznych próbek izotopomerów kwasu octowego udało się wydedukować, że obecność grupy metylowej istotnie zmienia gęstość elektronową w cząsteczce kwasu octowego. W wyniku tego, odpowiedzialne za generowanie widm podczerwonych wiązań wodorowych oddziaływania ekscytonowe, nie obejmują sąsiadujących wiązań wodorowych w łańcuchu (tak jak to wynikałoby ze struktury krystalicznej), lecz zachodzą *bocznie*, obejmując ułożone quasi-równoległe względem siebie, wiązania wodorowe należące do dwóch różnych łańcuchów przebiegających przez komórkę elementarną [181]. Jest to zachowanie odmienne od tego, które odpowiedzialne było za generację widm kryształów kwasu mrówkowego. W wodorowo-związanych molekułach kwasu mrówkowego wpływ wiązań C-H na gęstość elektronową jest odmienny, w każdym razie nie osłabia on w takim stopniu mechanizmów sprzężenia wibronowego typu *Herzberga-Teller* [243].

W przypadku widm asocjatów deuterowanego kwasu octowego,  $\text{CD}_3\text{COOD}$ , sprzężenie obydwu drgań jest jeszcze słabsze w związku z dwukrotną redukcją parametru sprzężenia  $C_{DD}'$ , na skutek wpływu masy atomów deuteru na wartość tego parametru. Równocześnie jedynie  $\sqrt{2}$  razy mniejszy jest parametr  $\Delta_{DD}$  w porównaniu z wartością parametru  $\Delta_{HH}$ . Również w tym przypadku daje to efekt dalszego osłabienia efektów spektralnych rezonansu drgań.



Zaproponowany mechanizm zjawiska wzrostu intensywności pasma  $\nu_{C-H}$  w widmach dimerów kwasu mrówkowego widzi jego źródło w rezonansie drgań normalnych  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$  ( $\nu_{C-D}$  i  $\nu_{O-D}$ ) w wodorowo związanych molekułach kwasu mrówkowego HCOOH (lub DCOOD). Nie jest to rezonans *Fermiego*, chociaż w sensie formalnym istnieje pewne podobieństwo pomiędzy tymi mechanizmami. Rezonans *Fermiego* ma swoje źródło w anharmoniczności drgań. Zaproponowany w niniejszej pracy doktorskiej rezonans zachodzi w ramach modelu harmonicznego. Przyczyna silnego rezonansu drgań  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{O-H}$  tkwi zatem w sprzężeniach wibronowych w wodorowo związanej molekuł kwasu mrówkowego.

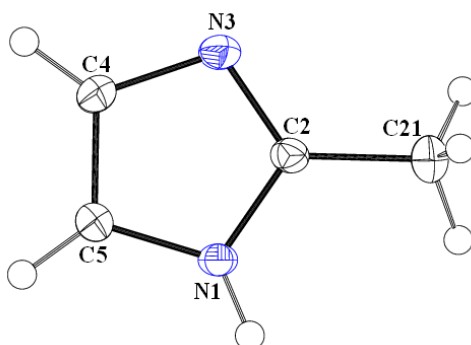
Pod pewnymi względami dyskutowany efekt przypomina tzw. *efekt Duszyńskiego* [339-342], znany w elektronowej spektroskopii emisyjnej molekuł. Powstanie wiązania wodorowego powoduje swoiste „obrócenie” się układu współrzędnych normalnych molekuł HCOOH i oczywiście towarzyszy temu wzrost intensywności pasm  $\nu_{O-H}$ , spowodowany samym faktem powstania wiązania wodorowego. Dlatego w przypadku molekuły HCOOH w dimerze jej współrzędne normalne są kombinacjami liniowymi współrzędnych normalnych izolowanej molekuły. Stąd wynika częściowa przyczyna redystrybucji intensywności w widmie podczerwonym. Drganie  $\nu_{C-H}$  uzyskuje domieszkę drgania  $\nu_{O-H}$ , w wyniku czego pasmo  $\nu_{C-H}$  wodorowo związanej molekuły kwasu mrówkowego HCOOH, uzyskuje dodatkową intensywność kosztem pasma  $\nu_{O-H}$ .

## ROZDZIAŁ 7

### 2-METYLOIMIDAZOL

#### 7.1. STRUKTURA KRYSTALICZNA 2-METYLOIMIDAZOLU

Badania strukturalne 2-metyloimidazolu zostały przeprowadzone w 2008 r. metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w temperaturze 100K przez *Hachulę, Nowak* oraz *Kusza* [343]. Wyniki badań krystalograficznych zostały zamieszczone w bazie danych *CCDC* [344]. Monokryształy 2-metyloimidazolu, o jakości odpowiedniej do badań rentgenowskich, wyhodowane zostały przez krystalizację substancji z roztworu acetonu i etanolu (v/v 1:1). Molekulę 2-metyloimidazolu w kryształcie przedstawia **Rys. 7.1**.



**Rys. 7.1.** Struktura molekularna 2-metyloimidazolu w kryształcie. Atomy oznaczono elipsami drgań termicznych z prawdopodobieństwem 50%, atomy azotu zaznaczono kolorem niebieskim.

Molekuła 2-metyloimidazolu jest niemal płaska, średnie odchylenie atomów pierścienia imidazolowego od współpłaszczyznowości wynosi 0.034 Å. Atom węgla grupy metylowej jest odchylony od płaszczyzny pierścienia o wartość równą 0.046(6) Å. Pierścień imidazolowy molekuly 2-metyloimidazolu wykazuje asymetrię kątów wewnątrzcyklicznych oraz wiązań chemicznych, szczególnie tych pomiędzy atomami N i C. Wiązanie istniejące między atomami N3–C2 posiada znacznie mniejszą długość aniżeli wiązanie N1–C2 [N3–C2 1.3295(12) Å, N1–C2 1.3510(12) Å], co jest związane z jego podwójnym charakterem. Ponadto zauważalne jest „otwarcie” kąta na atomie węgla C2 spowodowane przyłączeniem grupy metylowej, oraz „zamknięcie” kątów na dwóch sąsiadujących atomach, N1 i N3.

Geometrię molekuly 2-metyloimidazolu przedstawiono w **Tabeli 7.1**, natomiast parametry komórki elementarnej prezentuje **Tabela 7.2**.

**Tabela 7.1.**

Wybrane parametry geometryczne molekuly 2-metyloimidazolu (Å, °) [343,344]

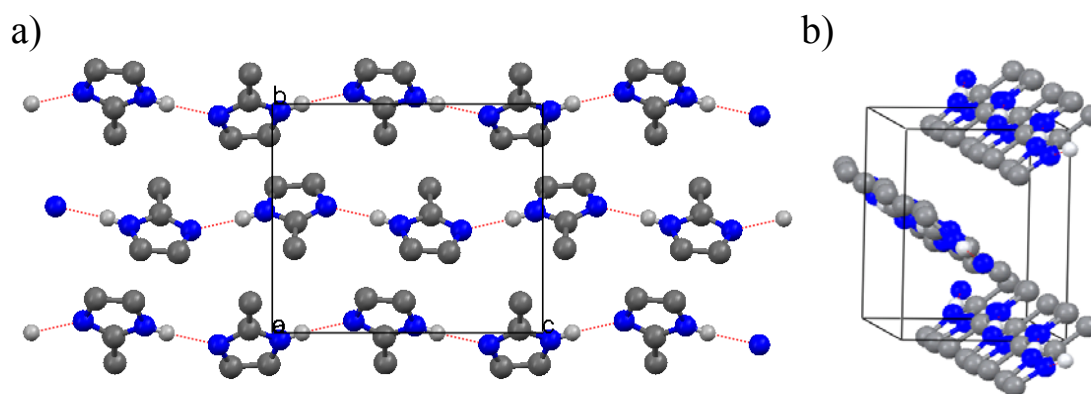
Długości wiązań [Å]		Kąty [°]			
N1—C2	1.3510 (12)	C2—N1—C5	107.55 (8)	C4—N3—C2—N1	-0.08 (11)
N1—C5	1.3740 (12)	N3—C2—N1	111.37 (8)	C4—N3—C2—C21	-179.36 (10)
N1—H1	0.876 (17)	C2—N3—C4	105.33 (8)	C5—N1—C2—N3	0.01 (11)
N3—C2	1.3295 (12)	C5—C4—N3	109.75 (8)	C5—N1—C2—C21	179.31 (9)
N3—C4	1.3849 (13)	C4—C5—N1	106.00 (8)	C2—N3—C4—C5	0.12 (11)
C2—C21	1.4880 (14)	N3—C2—C21	125.60 (9)	N3—C4—C5—N1	-0.12 (11)
C4—C5	1.3674 (14)	N1—C2—C21	123.02 (9)	C2—N1—C5—C4	0.07 (10)

**Tabela 7.2.**

Parametry sieci krystalicznej 2-metyloimidazolu [343,344]

Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Z	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>a</i> = <i>β</i> = <i>γ</i> (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
ortorombowy	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	4	5.9957 (12)	8.1574 (16)	9.7010 (19)	90	474.47 (16)

Molekuły 2-metyloimidazolu są połączone za pomocą wiązań wodorowych N-H $\cdots$ N w łańcuchy typu *C*(4), biegnące wzdłuż osi krystalicznej *c*. Odległość między atomem azotu, będącym donorem protonu, a atomem azotu będącym akceptorem protonu wynosi 2.816 Å (N-H 0.876(17) Å, H $\cdots$ N 1.942(17) Å, N-H $\cdots$ N = 175.0(17) °). Przez komórkę elementarną przebiegają dwa, leżące prawie prostopadle względem siebie, łańcuchy wiązań wodorowych. Kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami przechodzącymi przez molekuly wchodzące w skład dwóch typów łańcuchów wiązań wodorowych wynosi 78.86(2) °. Rozmieszczenie asocjatów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej 2-metyloimidazolu przedstawia **Rys. 7.2**.



**Rys. 7.2.** Upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej 2-metyloimidazolu:

a - rzut wzdłuż osi krystalograficznej *a*

b - rzut w przybliżeniu wzdłuż osi krystalograficznej *c*

## 7.2. REZULTATY BADAŃ SPEKTRALNYCH

### 7.2.1. Badania wstępne

Wstępne badania spektralne objęły pomiary widm polikrystalicznych próbek czterech pochodnych izotopowych 2-metyloimidazolu tj. związków posiadających protony lub deuterony w pierścieniu imidazolowym i grupie metylowej, H12<sub>3</sub>45 i D12<sub>3</sub>45, oraz próbek po rozcieńczeniu izotopowym w mostkach wodorowych, D1H2<sub>3</sub>45 i H1D2<sub>3</sub>45. Symbole: H12<sub>3</sub>45, D12<sub>3</sub>45, H1D2<sub>3</sub>45 i D1H2<sub>3</sub>45, odwołujące się do kolejnych izotopomerów 2-metyloimidazolu, określają numery atomów w cząsteczce 2-metyloimidazolu (**Rys. 7.1.**), do których przyłączone są atomy wodoru lub deuteru. Przykładowo symbolem H1D2<sub>3</sub>45 została oznaczona pochodna izotopowa 2-metyloimidazolu, posiadająca proton przy atomie azotu N1 (a zatem i w mostku wodorowym) oraz deuterony w pierścieniu imidazolowym, D45 i grupie metylowej, D2<sub>3</sub>.

Porównanie widm polikrystalicznych próbek 2-metyloimidazolu, H12<sub>3</sub>45 i H1D2<sub>3</sub>45, zmierzonych w pastylkach KBr w zakresie częstości protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{N-H}}$ , w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu przedstawiono na **Rys. 7.3** i **7.4**. Aby dokonać identyfikacji pasm  $\nu_{\text{C-H}}$ , odpowiadających drganiom rozciągającym wiązania C-H w pierścieniu imidazolowym i grupie metylowej, na **Rys. 7.3** zamieszczono także widmo Ramana.

Na **Rys. 7.5** i **7.6** zaprezentowano widma w podczerwieni polikrystalicznych próbek 2-metyloimidazolu, D1H2<sub>3</sub>45 i D12<sub>3</sub>45, w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{N-D}}$ , zmierzone techniką pastylek KBr, w temperaturze 293K i 77K.

Wstępna analiza widm polikrystalicznych próbek pochodnych izotopowych 2-metyloimidazolu pozwala zauważyć ewolucję własności spektralnych pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  związaną ze zmianą temperatury. Obniżeniu temperatury z 293K do 77K towarzyszy wzrost intensywności długofalowej części pasma  $\nu_{N-H}$  próbki H12<sub>3</sub>45, występującej w zakresie częstości 2700-2100 cm<sup>-1</sup>, oraz wyostrenie linii spektralnych. Krótkofalowa część pasma  $\nu_{N-H}$  (3300-2700 cm<sup>-1</sup>) odmiennie reaguje na zmianę temperatury obniżając nieco swoją intensywność. Tak więc temperatura różnicuje pasmo protonowych drgań rozciągających na dwie składowe, generowane przez przejścia do innych stanów energetycznych układu wiązań wodorowych. Jakościowo podobny efekt temperaturowy obserwuje się w pasmach  $\nu_{N-D}$  próbek D1H2<sub>3</sub>45 i D12<sub>3</sub>45 oraz w *szczytkowych* pasmach protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, w próbkach rozcieńczonych izotopowo D/H.

### 7.2.2. Spolaryzowane widma monokryształów izotopomerów 2-metyloimidazolu

Kolejnym etapem pracy badawczej były pomiary spolaryzowanych widm w podczerwieni monokryształów 2-metyloimidazolu, zarówno czystych izotopowo, H12<sub>3</sub>45 i D12<sub>3</sub>45, jak i po częściowej wymianie izotopowej H/D, D1H2<sub>3</sub>45 i H1D2<sub>3</sub>45, w świetle spolaryzowanym, w szerokim zakresie temperatur. W trakcie hodowli kryształów zostały uzyskane dwa rodzaje próbek: monokryształy o rozwiniętej ścianie krystalograficznej *bc* lub *ac*. Opierając się na określonej we własnym zakresie strukturze krystalograficznej 2-metyloimidazolu przeanalizowane zostało ułożenie łańcuchów wiązań wodorowych w komórce elementarnej a następnie przypisano uzyskane wyniki spektralne do odpowiednich ścian krystalograficznych.

Widma podczerwone monokryształów 2-metyloimidazolu, H12<sub>3</sub>45 i H1D2<sub>3</sub>45, o rozwiniętej ścianie krystalograficznej *bc* bądź *ac*, zmierzone w temperaturze pokojowej w zakresie protonowych drgań rozciągających  $\nu_{N-H}$ , dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków wektora pola elektrycznego *E* promieniowania podczerwonego, przedstawiono na **Rys. 7.7a,b** i **Rys. 7.8a,b**. Natomiast spolaryzowane widma tych samych próbek zmierzone w temperaturze ciekłego azotu, w tych samych warunkach pomiarowych i w tym samym zakresie częstości, zaprezentowano na **Rys. 7.9a,b** i **Rys. 7.10a,b**.

Spektralne efekty wpływu kierunku polaryzacji światła podczerwonego na widma podczerwone monokryształów deuterowych pochodnych 2-metyloimidazolu - D1H2<sub>3</sub>45 i D12<sub>3</sub>45, zmierzone w temperaturze pokojowej w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-D}$ , dla dwóch różnych ścian krystalograficznych *bc* i *ac*, zostały przedstawione na **Rys. 11a,b** i **Rys. 12a,b**.

Widma podczerwone monokryształów tych samych próbek, zmierzone w temperaturze ciekłego azotu pokazano na **Rys. 13a,b** i **Rys. 14a,b**.

Na **Rys. 11a,b-12a,b** przedstawiono także wpływ rozcieńczenia izotopowego deuterem wiązań wodorowych w sieci krystalicznej na widma podczerwone monokryształów 2-metyloimidazolu - H12<sub>3</sub>45 i H1D2<sub>3</sub>45, w zakresie częstości pasm *szczątkowych*  $\nu_{\text{N-H}}$ , zmierzone w temperaturze pokojowej dla obydwu rozwijanych ścian krystalograficznych. Widma tych samych próbek zarejestrowane z użyciem światła spolaryzowanego w temperaturze ciekłego azotu zaprezentowane są na **Rys. 13a,b** i **Rys. 14a,b**.

Wpływ zmian temperatury (w zakresie od 293K do 77K) na kształt pasm drgań rozciągających wiązanie wodorowe  $\nu_{\text{O-H}}$  i wiązanie deuterowe  $\nu_{\text{O-D}}$  w widmach podczerwonych pochodnych izotopowych 2-metyloimidazolu został zaprezentowany na **Rys. 15a,b-18a,b**.

### 7.3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

#### 7.3.1. Analiza kształtów pasm $\nu_{\text{N-H}}$ i $\nu_{\text{N-D}}$ w widmach kryształów 2-metyloimidazolu

Spolaryzowane widma w podczerwieni pochodnych izotopowych 2-metyloimidazolu, H12<sub>3</sub>45 i H1D2<sub>3</sub>45, charakteryzują się zbliżonymi kształtami, strukturą subtelną oraz rozkładem intensywności gałęzi długo- i krótkofalowej w stosunku do widm kryształów innych układów o łańcuchowym rozkładzie wiązań wodorowych np.: imidazolu [301], pirazolu [298], 1,2,4-triazolu [311] czy kwasu mrówkowego [180]. Po stronie długofalowej pasma  $\nu_{\text{N-H}}$  występuje zwarta gałąź o wysokiej intensywności, natomiast przy wyższych częstościach leży składowa o niższej intensywności mająca postać regularnej progresji. Struktura subtelna pasma generowanego przez protonowe drganie rozciągające izotopomeru H12<sub>3</sub>45 jest nieco zaburzona poprzez nakładające się linie spektralne, pochodzące od drgań rozciągających wiązania C-H pierścienia imidazolowego i grupy metylowej. Częstości tych linii zostały zidentyfikowane w oparciu o widma Ramana (odpowiednio 3138 cm<sup>-1</sup>, 3111 cm<sup>-1</sup> i 2926 cm<sup>-1</sup>) i zaznaczone na **Rys. 7.3**.

Wartym zauważenia jest występowanie na spolaryzowanych widmach w podczerwieni izotopomeru H1D2<sub>3</sub>45 dodatkowych linii o częstościach 2097 i 2028 cm<sup>-1</sup> (ściana *bc*) oraz 2095 i 2030 cm<sup>-1</sup> (ściana *ac*) (**Rys. 7.10a,b**), których źródłem są deuteronowe drgania rozciągające,  $\nu_{\text{O-D}}$ . Pojawienie się omawianych linii spektralnych jest związane z częściową

konwersją protonów na deuterony w mostku wodorowym H1D2<sub>3</sub>45, która nastąpiła w wyniku uwolnienia deuteronów z grupy metylowej podczas hodowli monokryształów H1D2<sub>3</sub>45.

Pasma  $\nu_{N-D}$  obydwu ścian krystalograficznych *bc* i *ac* próbek pochodnych izotopowych 2-metyloimidazolu, D12<sub>3</sub>45 i D1H2<sub>3</sub>45, występują przy częstotliwości niższej ok. 1.35 razy w stosunku do częstotliwości odpowiadających im pasm protonowych drgań rozciągających. Pomimo różnego składu izotopowego H/D w pierścieniu aromatycznym próbek D12<sub>3</sub>45 i D1H2<sub>3</sub>45, omawiane pasma wykazują daleko idące podobieństwo, przejawiające się w kształcie oraz intensywności składowych pasm  $\nu_{N-D}$ . Podobnie jak w przypadku próbek czystych izotopowo 2-metyloimidazolu, H12<sub>3</sub>45 i H1D2<sub>3</sub>45, na strukturę subtelnych pasm  $\nu_{N-D}$  częściowo wpływają linie spektralne pochodzące od drgań rozciągających wiązania C-D.

Reasumując, na podstawie wstępnej analizy można zauważyć, że 2-metyloimidazol wykazuje typowe zachowanie spektralne, charakterystyczne dla układów posiadających w sieci krystalicznej łańcuchy wiązań wodorowych. Jednakże, aby w pełni poznać mechanizm generacji widm w podczerwieni kryształów omawianego układu należy przeanalizować efekty spektralne, temperaturowe i polaryzacyjne, zarówno dla związków czystych izotopowo, H12<sub>3</sub>45 i D12<sub>3</sub>45, a także po częściowej wymianie protonów na deuterony (lub deuteronów na protony w przypadku D12<sub>3</sub>45) w mostkach wodorowych. Własności tych pasm (charakterystyczny rozkład intensywności, efekty polaryzacyjne) potwierdzą wstępną hipotezę, iż widma te generowane są przez łańcuchy zasocjowanych molekuł tworzące sieć krystaliczną tego układu.

### 7.3.2 Efekty dichroizmu liniowego w pasmach $\nu_{N-H}$ i $\nu_{N-D}$

Widma monokrystalicznych próbek 2-metyloimidazolu, H12<sub>3</sub>45 i D12<sub>3</sub>45, zmierzone w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze ciekłego azotu, wykazują złożone efekty polaryzacyjne. Zmiana orientacji wektora pola elektrycznego *E* wiązki promieniowania podczerwonego względem przestrzennie zorientowanych łańcuchów w sieci krystalicznej jest źródłem różnic w intensywności składowych polaryzacyjnych pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  (efekt polaryzacyjny *pierwszego rodzaju*). W przypadku obydwu zidentyfikowanych ścian krystalograficznych, *bc* i *ac*, najbardziej intensywną składową widm podczerwonych pochodnych izotopowych 2-metyloimidazolu, rejestruje się przy polaryzacji światła podczerwonego równoległej do osi krystalicznej *c* kryształów. Znacznie słabsze komponenty

pasem  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  mierzone były dla orientacji wektora  $E$  prostopadłej do tego kierunku, czyli dla ściany  $bc$  wzdłuż osi  $b$ , a dla ściany  $ac$  wzdłuż osi  $a$ .

Kolejny efekt spektralny, obserwowany w spolaryzowanych widmach analizowanego układu molekularnego, związany ze zmianą orientacji kierunku padania wektora pola elektrycznego światła podczerwonego względem łańcuchów wiązań wodorowych, przejawia się w postaci różnic właściwości polaryzacyjnych obydwu gałęzi spektralnych pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  (efekt polaryzacyjny *drugiego rodzaju*). A zatem pasma  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  nie wykazują jednorodnych własności polaryzacyjnych w całym konturze tj. w części krótko- i długofalowej, co zostało przedstawione na **Rys. 7.7a,b-7.14a,b**. Ten efekt dichroizmu liniowego wiąże się ze skokową zmianą kierunku wibracyjnego momentu przejścia, pomiędzy długą- i krótkofalową gałęzią pasm  $\nu_{N-H}$  oraz  $\nu_{N-D}$  i jest typowy dla widm układów molekularnych o łańcuchowym rozkładzie wiązań wodorowych.

### 7.3.3. Efekty temperaturowe w widmach kryształów 2-metyloimidazolu

Zestawienie spolaryzowanych widm monokrystalicznych próbek izotopomerów 2-metyloimidazolu,  $H_{12}D_3$ ,  $H_1D_2D_3$ ,  $D_1H_2D_3$  i  $D_{12}D_3$ , zmierzonych w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  (**Rys. 7.15a,b-7.18a,b**), wskazuje na niejednorodną naturę generowania tych pasm. Obydwa pasma,  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , składają się z dwóch gałęzi spektralnych, krótko- i długofalowej, wykazujących zróżnicowaną podatność na zmiany temperatury. Obniżeniu temperatury badanych kryształów z 293K do 77K towarzyszy znaczny wzrost intensywności gałęzi długofalowej pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , obejmujących odpowiednio zakresy częstości: 2780-2150  $cm^{-1}$  ( $H_{12}D_3$ ) 2745-2260  $cm^{-1}$  ( $H_1D_2D_3$ ), 2110-1730  $cm^{-1}$  ( $D_1H_2D_3$ ) oraz 2133-1785  $cm^{-1}$  ( $D_{12}D_3$ ) a także redukcja intensywności gałęzi krótkofalowej, 3300-2780  $cm^{-1}$  ( $H_{12}D_3$ ), 3300-2745  $cm^{-1}$  ( $H_1D_2D_3$ ), 2400-2110  $cm^{-1}$  ( $D_1H_2D_3$ ) i 2410-2133  $cm^{-1}$  ( $D_{12}D_3$ ).

Analiza własności spektralnych *szczątkowych* pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , związków po rozcieńczeniu izotopowym,  $H_1D_2D_3$ ,  $D_1H_2D_3$ , pozwala zauważyć pewną temperaturową ewolucję kształtów, jak i intensywności gałęzi długo- i krótkofalowej, wraz z obniżaniem temperatury porównywalną do obserwowanej w widmach próbek czystych izotopowo związków,  $H_{12}D_3$  i  $D_{12}D_3$ . Pasma *szczątkowe*  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  wykazują analogiczną dystrybucję intensywności w każdej z polaryzacyjnych komponent widma, przejawiającą się w znacznej redukcji intensywności gałęzi krótkofalowej pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  oraz we wzroście intensywności



linii spektralnych, wchodzących w skład gałęzi długofalowej pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Zmianie temperatury towarzyszy także wyostrenie linii spektralnych.

#### 7.3.4. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów 2-metyloimidazolu

2-Metyloimidazol, podobnie jak inne azole (imidazol, pirazol czy też 1,2,4-triazol), w odpowiednio dobranych warunkach eksperymentalnych, wymienia protony wiązań wodorowych a czasem nawet protony związane z atomami węgla pierścienia aromatycznego. Wymiana protonów na deuterony, prowadzona w łagodnych warunkach, w temperaturze pokojowej, dotyczy tylko wiązania wodorowego. Spektralnym efektem obecności deuteronów w mostku wodorowym jest pojawienie się nowego pasma  $\nu_{N-D}$ , charakteryzującego się mniejszą szerokością połówkową, przy częstotliwości niższej ok. 1.35 razy, w stosunku do częstotliwości pasma protonowych drgań rozciągających. Pasma  $\nu_{N-D}$  również posiada dwugałęziową strukturę subtelną i wykazuje identyczną podatność na zmiany orientacji wektora  $E$  światła podczerwonego względem łańcuchów wiązań wodorowych oraz na zmiany temperatury, co pasmo  $\nu_{N-H}$ .

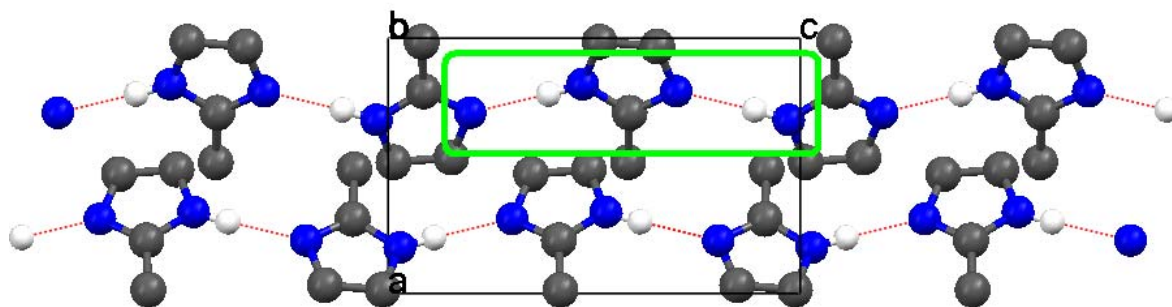
Szczególnie istotnym efektem rozcieńczenia izotopowego obejmującego mostki wodorowe w sieci krystalicznej 2-metyloimidazolu wymagającym zauważenia jest praktyczna niezmiennosc kształtów pasm protonowych drgań rozciągających  $\nu_{N-H}$ . *Szczątkowe* pasma  $\nu_{N-H}$ , pomimo dużego stopnia wymiany izotopowej H/D (10%H, 90%D) (**Rys. 7.14a,b**), nadal charakteryzują się dalece zbliżoną strukturą subtelną i wykazują takie same własności polaryzacyjne i temperaturowe jak pasma protonowych drgań rozciągających dla próbek czystych izotopowo. To spektralne podobieństwo wspomnianych pasm świadczy o istnieniu silnych oddziaływań ekscytonowych, pomiędzy położonymi blisko siebie wiązaniami wodorowymi zawierającymi identyczne izotopy wodoru, analogicznych do tych, które występują w próbkach związku czystego izotopowo. W oparciu o widma próbek rozcieńczonych izotopowo można więc potwierdzić istnienie silnych *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*, które są odpowiedzialne są to swoiste „przyciąganie” się jednakowych izotopów wodoru [109,110]. A zatem w sieci krystalicznej 2-metyloimidazolu, poddanego częściowej wymianie izotopowej H/D, mamy do czynienia z nielosowym rozkładem protonów i deuteronów pomiędzy wiązania wodorowe w łańcuchach zasocjowanych molekuł polegającym na tym, że jednakowe izotopy grupują się obok siebie w tym samym łańcuchu w pewnych jego fragmentach (*domenach*).

#### 7.4. OBLICZENIA MODELOWE KSZTAŁTÓW PASM $\nu_{N-H}$ I $\nu_{N-D}$

Numeryczne odtworzenie struktury subtelnej pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , w widmach podczerwonych kryształów 2-metyloimidazolu, wymaga przyjęcia odpowiedniego modelu układu wiązań wodorowych  $N-H\cdots N$ , będącego nośnikiem własności spektralnych kryształu. Analizując kształty pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  2-metyloimidazolu, ich strukturę subtelną oraz zarejestrowane własności spektralne, temperaturowe i polaryzacyjne, zauważyć można ich duże podobieństwo do widm typowych dla analogicznych kryształów łańcuchowych układów wiązań wodorowych w ich sieciach np. kwasu mrówkowego [180] czy też imidazolu [301]. W związku z powyższym można przyjąć, że modelem adekwatnym do odtworzenia struktury subtelnej pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  jest model liniowego dimeru wiązań wodorowych. Posługując się programem do obliczeń modelowych widm wiązania wodorowego *DIMER* [273], opartym na teorii *silnego sprzężenia*, gałąź długofalową każdego z pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  wiąże się z pełnosymetrycznym drganiem protonu (*w fazie*), a gałąź krótkofalową z protonowym drganiem niepełnosymetrycznym (*w przeciwfazie*). Takie podejście teoretyczne pozwala odtworzyć, w drodze obliczeń modelowych, dwugałęziową strukturę subtelną pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, a także obserwowane w widmach efekty spektralne związane ze zmianą orientacji wektora pola elektrycznego czy temperatury.

Wyniki obliczeń modelowych, odtwarzających w sposób ilościowy, kształty pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających przedstawiono na **Rys. 7.19** i na **Rys. 7.20**.

Porównanie kształtów pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  uzyskanych eksperymentalnie oraz odpowiadających im pasm, wyliczonych w ramach teorii *silnego sprzężenia*, pozwala zauważyć ich daleko idące podobieństwo. Można zatem wnioskować, że jednostką strukturalną odpowiedzialną za generowanie tych pasm są liniowe dimery wiązań wodorowych (o ułożeniu wiązań wodorowych typu „*głowa do ogona*”), składające się z dwóch sąsiadujących wiązań wodorowych w ramach jednego łańcucha (analogiczne do tych w kwasie mrówkowym), które przedstawiono na **Rys. 7.21**. W rezultacie najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe oraz najsilniejsze *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* dotyczą sąsiadujących ze sobą wiązań wodorowych w obrębie łańcucha.

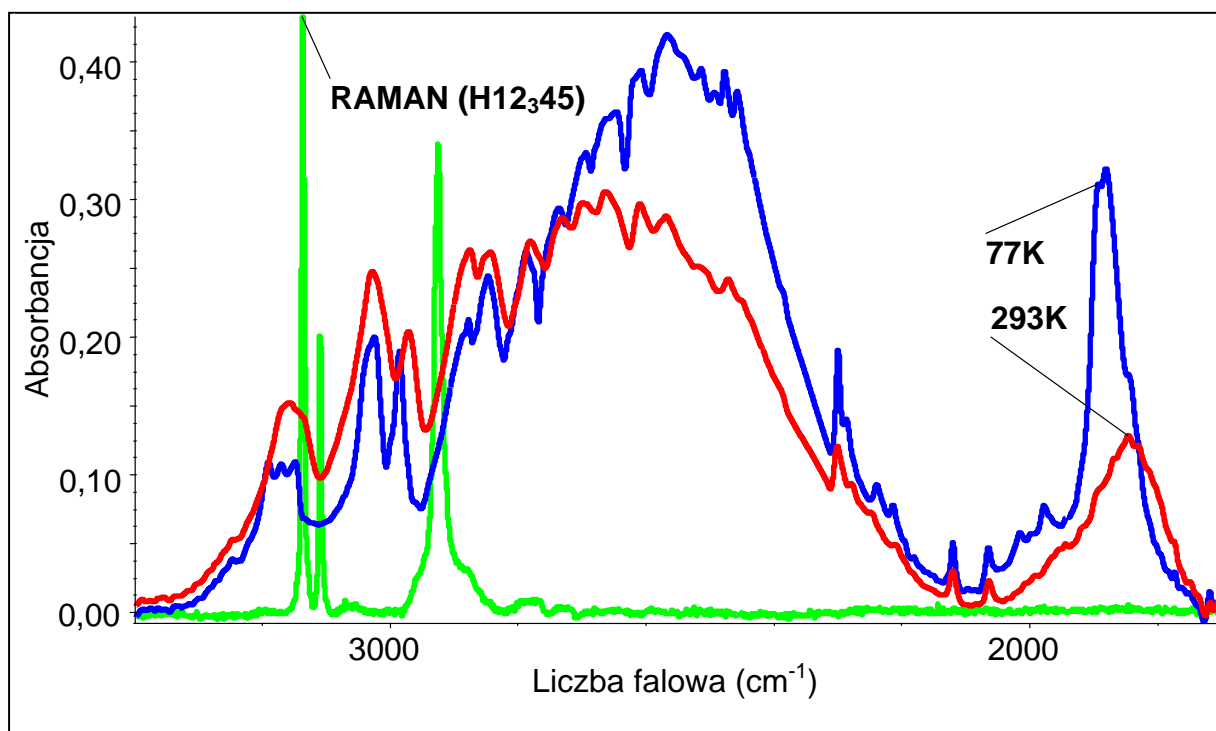


**Rys. 7.21.** Sieć krystaliczna 2-metyloimidazolu wraz z zaznaczonym miejscem, w którym zachodzą najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe odpowiedzialne za generowanie widm podczerwonych.

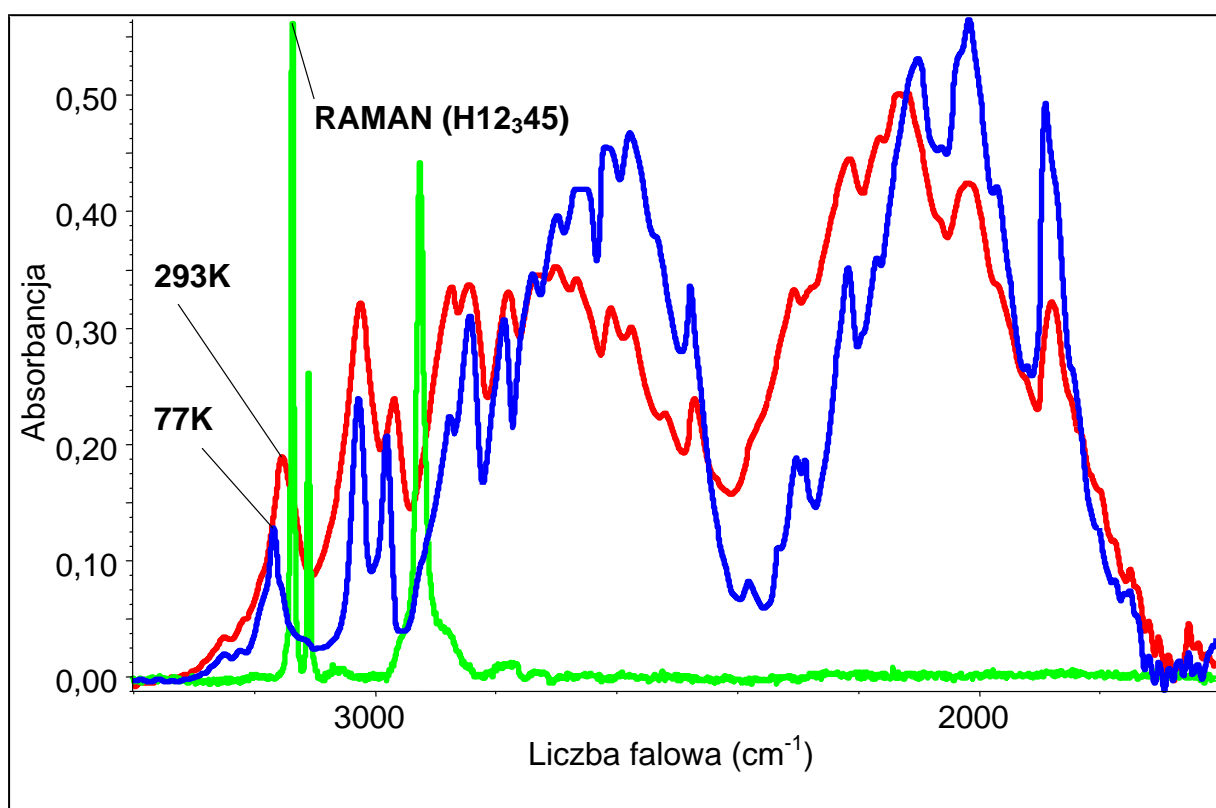
### 7.5. EFEKTY IZOTOPOWE H/D DALEKIEGO ZASIĘGU

Wymiana izotopowa H/D, prowadzona poprzez ogrzewanie roztworu 2-metyloimidazolu w wodzie ciężkiej w warunkach podwyższonej temperatury ( $\sim 200$  °C) i podwyższonego ciśnienia ( $\sim 15$  atm.) przy użyciu autoklawu ciśnieniowego, obejmuje cały układ molekularny. Potwierdzeniem zajścia wymiany protonów na deuterony w wiązaniach C–H pierścienia imidazolowego i grupy metylowej, jak i w obrębie mostków wiązań wodorowych, jest zanik linii spektralnych pochodzących od wiązań C–H i pojawienie się nowych pasm odpowiadających wiązaniom C–D (**Rys. 7.22-7.23**).

Na prezentowanych poniżej rysunkach (**Rys. 7.22-7.23**) zostało zamieszczone widmo Ramana krystalicznego imidazolu H12<sub>3</sub>45, w celu stwierdzenia nieobecności w pasmach  $\nu_{\text{N-H}}$  izotopomerów H1D2<sub>3</sub>45 i D12<sub>3</sub>45, linii spektralnych świadczących o istnieniu protonów w deuterowanym układzie aromatycznym. Identyfikacja pasm  $\nu_{\text{C-D}}$ , odpowiadających drganiom rozciągającym wiązania C–D w deuterowanych pierścieniach imidazolowych, nie była możliwa z powodu braku danych eksperymentalnych (widm Ramana; zbyt silna fluorescencja izotopomeru D12<sub>3</sub>45 w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{N-D}}$  uniemożliwiała uzyskanie informacji odnośnie pasm  $\nu_{\text{C-D}}$ ).

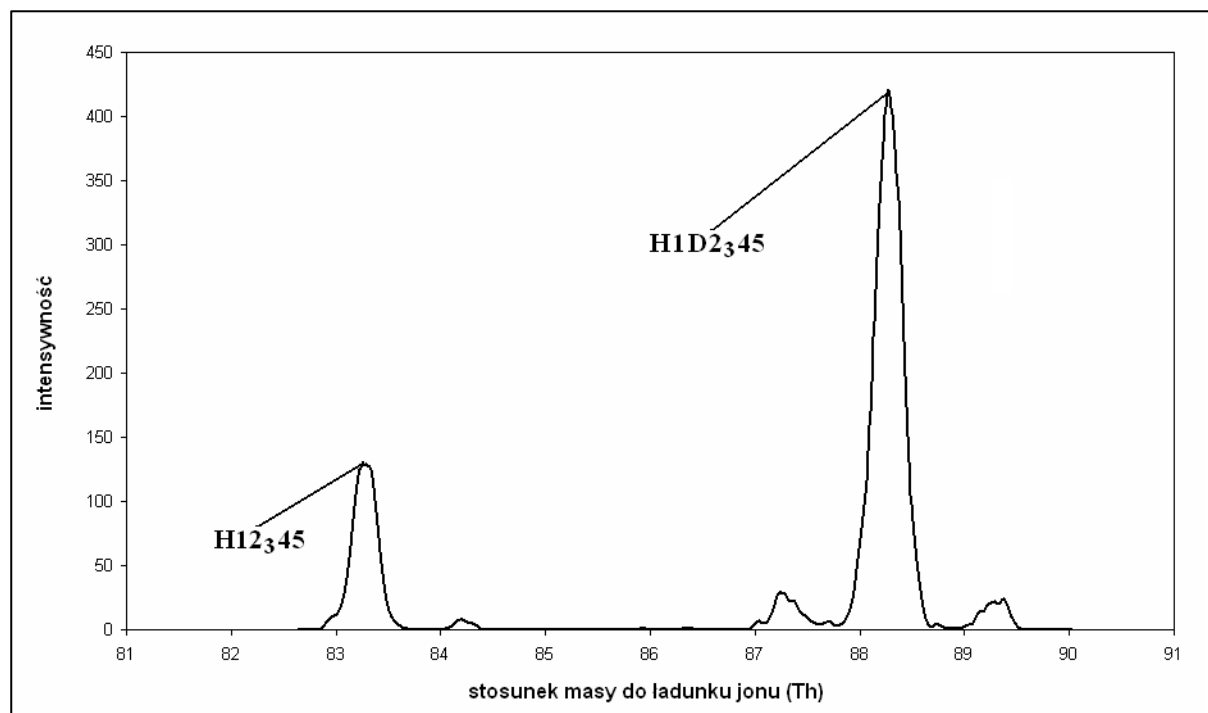


**Rys. 7.22.** Widma w podczerwieni 2-metyloimidazolu, H1D<sub>2</sub>345, w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293K w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$  oraz widmo Ramana 2-metyloimidazolu, H12<sub>3</sub>45, zmierzone w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$ .



**Rys. 7.23.** Widma w podczerwieni 2-metyloimidazolu, D12<sub>3</sub>45, w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293K w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  oraz widmo Ramana 2-metyloimidazolu, H12<sub>3</sub>45, zmierzone w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$ .

Niewątpliwym dowodem wymiany izotopowej H/D w pierścieniu aromatycznym 2-metyloimidazolu jest występowanie w widmie masowym roztworu 2-metyloimidazolu -  $\text{H1D}_2\text{D}_3\text{45}$  w wodzie destylowanej dodatkowej linii spektralnej, której położenie odpowiada masie cząsteczkowej pochodnej izotopowej 2-metyloimidazolu,  $\text{H1D}_2\text{D}_3\text{45}$  (Rys 7.24).

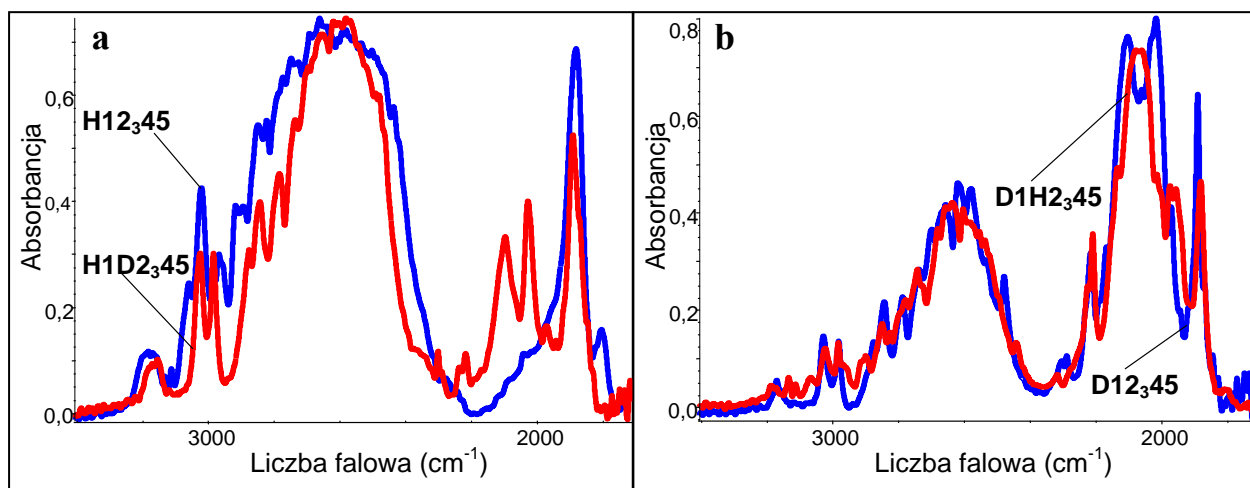


**Rys. 7.24.** Widmo masowe roztworu 2-metyloimidazolu,  $\text{H1D}_2\text{D}_3\text{45}$ , w wodzie destylowanej - linia spektralna o wartości 83.28 Th odpowiada masie cząsteczkowej 2-metyloimidazolu  $\text{H12}_3\text{45}$ , natomiast linia spektralna o wartości 88.23 Th odpowiada masie cząsteczkowej pochodnej izotopowej  $\text{H1D}_2\text{D}_3\text{45}$ .

Pozostawienie zdeuterowanej w powyżej opisany sposób próbki na powietrzu powoduje ponowną, odwrotną wymianę deuteronów na protony, która jednak obejmuje tylko izotopy wodoru w mostkach wodorowych. Spektralnym efektem procesów wymiany izotopowej H/D, zachodzących w szkieletach molekuł 2-metyloimidazolu, są zmiany w strukturze subtelnej pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających określane mianem efektów izotopowych H/D *dalekiego zasięgu* [298,308,346].

Własności spektralne pasm  $\nu_{\text{N-H}}$  i  $\nu_{\text{N-D}}$  w widmach próbek izotopomerów 2-metyloimidazolu zależą od tego, czy w szkieletach molekuł, w sąsiedztwie mostków wodorowych, znajdują się te same czy różne izotopy wodoru w porównaniu z tymi, występującymi w mostkach wodorowych. Przy mieszanym składzie izotopowym H/D w zasocjowanym układzie molekularnym, tj. wtedy gdy wiązanie wodorowe obsadzone jest przez proton, a szkielet asocjującej molekuly zawiera tylko deuterony, obserwuje się zauważalne, choć nieznaczne, zwężenie pasma protonowych drgań rozciągających

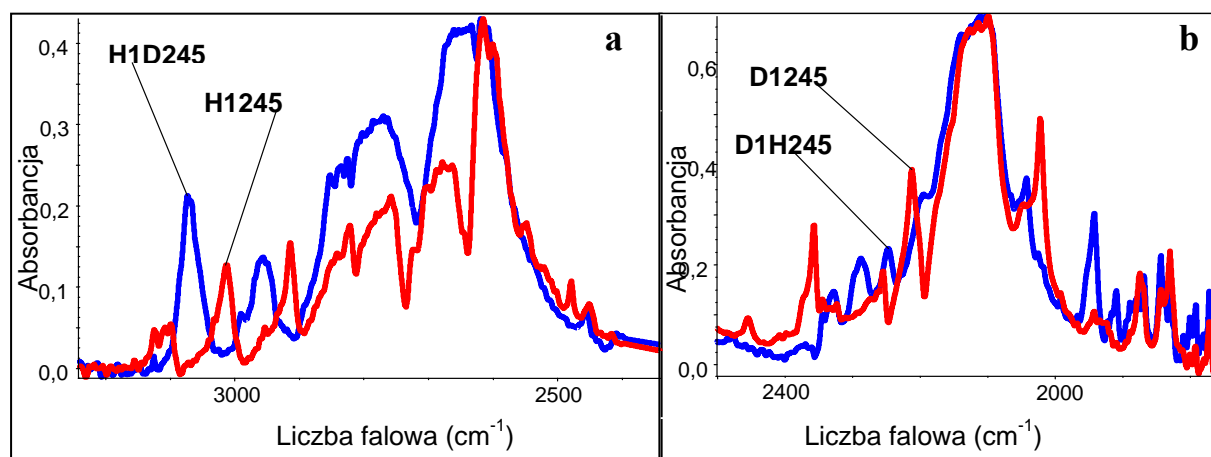
(Rys. 7.25a). Jeśli sytuacja jest odwrotna tzn.: mostek wodorowy zawiera deuter, a szkielet molekuly posiada protony, nieznaczemu zwężeniu ulega pasmo deuteronowych drgań rozciągających (Rys. 7.25b). Gdy wszystkie atomy wodoru w zaasocjowanych molekułach 2-metyloimidazolu są obsadzone tymi samymi izotopami wówczas obserwuje się trochę inną strukturę tych pasm. Na tym właśnie polegają efekty izotopowe *dalekiego zasięgu* w widmach podczerwonych wiązania wodorowego [298,308,346].



**Rys. 7.25.** Efekty izotopowe H/D *dalekiego zasięgu* w widmach izotopomerów 2-metyloimidazolu:

- a** - Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształów 2-metyloimidazolu H12<sub>3</sub>45 i H1D2<sub>3</sub>45 o rozwiniętej ścianie *bc*, zmierzone w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$  w temperaturze 77K,
- b** - Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształów 2-metyloimidazolu D12<sub>3</sub>45 i D1H2<sub>3</sub>45 o rozwiniętej ścianie *bc*, zmierzone w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  w temperaturze 77K.

Kluczem do zrozumienia wspomnianych efektów spektralnych w kryształach izotopomerów 2-metyloimidazolu jest *sprężenie wibronowe*, obejmujące ruchy protonu lub deuteronu w mostku wodorowym i ruchy elektronowe w całym układzie molekularnym. Należy zauważyć, że zmiany własności spektralnych pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  monokryształów 2-metyloimidazolu, spowodowane wpływem podstawienia izotopowego, nie tylko w obrębie wiązań wodorowych ale także w otaczających je fragmentach cząsteczek, nie są tak spektakularne jak w kryształach pochodnych deuterowych imidazolu czy też pirazolu [298,308,346]. Pasma  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  próbek imidazolu oraz pirazolu o mieszanym składzie izotopowym H/D (H1D245 i D1H245 oraz H1D345 i D1H345) charakteryzują się odmienną strukturą subtelną pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających w porównaniu z pasmami  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  jednorodnych izotopowo próbek (H1245 i D1245 oraz H1345 i D1345) (Rys. 7.26).



**Rys. 7.26.** Efekty izotopowe H/D *dalekiego zasięgu* w widmach izotopomerów imidazolu [wg 298,308,346]:

- a** - Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształów imidazolu, H1245 i H1D245, o rozwiniętej ścianie *ac*, zmierzone w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$  w temperaturze 77K,
- b** - Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształów imidazolu, D1245 i D1H245, o rozwiniętej ścianie *ac*, zmierzone w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-D}$  w temperaturze 77K.

Należy więc się zastanowić, dlaczego tak proste układy molekularne jak imidazol, pirazol oraz 2-metyloimidazol w różnym stopniu reagują na wymianę protonów na deuterony w szkielecie azolowym.

Najbardziej prawdopodobnym źródłem stosunkowo słabych efektów izotopowych H/D *dalekiego zasięgu* H/D w widmach kryształów 2-metyloimidazolu jest obecność grupy metylowej. Ugrupowanie  $-CH_3$  wyciągając elektrony z pierścienia imidazolowego, jednocześnie osłabia istniejące sprzężenie pomiędzy ruchami protonu lub deuteronu w mostku wodorowym i ruchami elektronów w całym układzie molekularnym. Rezultatem spektralnym takiej sytuacji jest tylko nieznaczna zmiana struktury subtelnej pasm w warunkach zmiennego składu izotopowego wodoru w szkieletach molekuł. Grupy  $-CH_3$  zdają się osłabiać mechanizm sprzężenia wibronowego w wiązaniach wodorowych kryształu, a przez to zredukowaniu ulegają efekty izotopowe H/D *dalekiego zasięgu* w dyskutowanych widmach 2-metyloimidazolu.

## 7.6. EFEKTY SPEKTRALNE W PAŚMIE NADTONOWYM DRGANIA ZGINAJĄCEGO $\gamma_{N-H\cdots N}$

Oprócz efektów spektralnych, występujących w zakresie najwyższych częstości oscylacyjnych, odpowiadających tonom podstawowym drgań  $\nu_{N-H}$  wiązań wodorowych  $N-H\cdots N$ , w widmach polikrystalicznych oraz monokrystalicznych próbek izotopomerów 2-metyloimidazolu, H12<sub>3</sub>45 i H1D2<sub>3</sub>45, obserwuje się także efekty niewątpliwie świadczące o istnieniu sprzężenia protonowych drgań zginających „poza płaszczyznę” („*bending-out-of-plane*”)  $\gamma_{N-H\cdots N}$ , w ich pierwszym stanie nadtonowym, z protonowymi drganiami rozciągającymi  $\nu_{N-H}$ , w ich pierwszym stanie wzbudzonym. Potwierdzeniem tego jest obecność intensywnych, wąskich pasm nadtonowych o częstościach: 1881 cm<sup>-1</sup> i 1804 cm<sup>-1</sup> (H12<sub>3</sub>45: ściana *bc*), 1886 cm<sup>-1</sup> i 1805 cm<sup>-1</sup> (H12<sub>3</sub>45: ściana *ac*) oraz 1892 cm<sup>-1</sup> (H1D2<sub>3</sub>45: ściana *bc*), 1893 cm<sup>-1</sup> (H1D2<sub>3</sub>45: ściana *ac*), które zostały zaznaczone na **Rys. 7.9a,b** i **7.10a,b**.

Pasma nadtonowych drgań zginających,  $\gamma_{N-H\cdots N}$ , w widmach próbek H12<sub>3</sub>45 oraz H1D2<sub>3</sub>45, wykazują identyczne własności polaryzacyjne jak pasmo drgania rozciągającego,  $\nu_{N-H}$ . Silniejszą składową polaryzacyjną pasma  $\gamma_{N-H\cdots N}$ , niezależnie od analizowanej ściany krystalograficznej, uzyskuje się dla orientacji wektora *E* mierzoną wzdłuż tej osi krystalicznej wzdłuż której leżą łańcuchy wiązań wodorowych, natomiast słabszą komponentę dla kierunku wektora *E* prostopadle do tego kierunku.

Omawiane pasmo  $\gamma_{N-H\cdots N}$  izotopomeru H12<sub>3</sub>45 charakteryzuje się także dużą zmiennością temperaturową. Pasma to w temperaturze pokojowej ma znikomo małą intensywność. Obniżenie temperatury, z 293K do 77K, powoduje silny wzrost intensywności tego pasma, nieznaczne przesunięcie w kierunku wyższych częstości, wyostrenie jego struktury subtelnej oraz ewolucję kształtu. Pasma  $\gamma_{N-H\cdots N}$  zmierzone w temperaturze pokojowej składa się z jednej, mało intensywnej linii widmowej, natomiast analogiczne pasmo, zarejestrowane w temperaturze ciekłego azotu, posiada dobrze wykształcone dwie linie spektralne (1881 cm<sup>-1</sup> i 1804 cm<sup>-1</sup> - ściana *bc* oraz 1886 cm<sup>-1</sup> i 1805 cm<sup>-1</sup> - ściana *ac*). Jakościowo podobny efekt temperaturowy został zarejestrowany w przypadku izotopomeru H1D2<sub>3</sub>45, przy czym z obniżeniem temperatury związana jest ewolucja własności spektralnych pojedynczego piksu (1892 cm<sup>-1</sup> - ściana *bc* oraz 1893 cm<sup>-1</sup> - ściana *ac*).

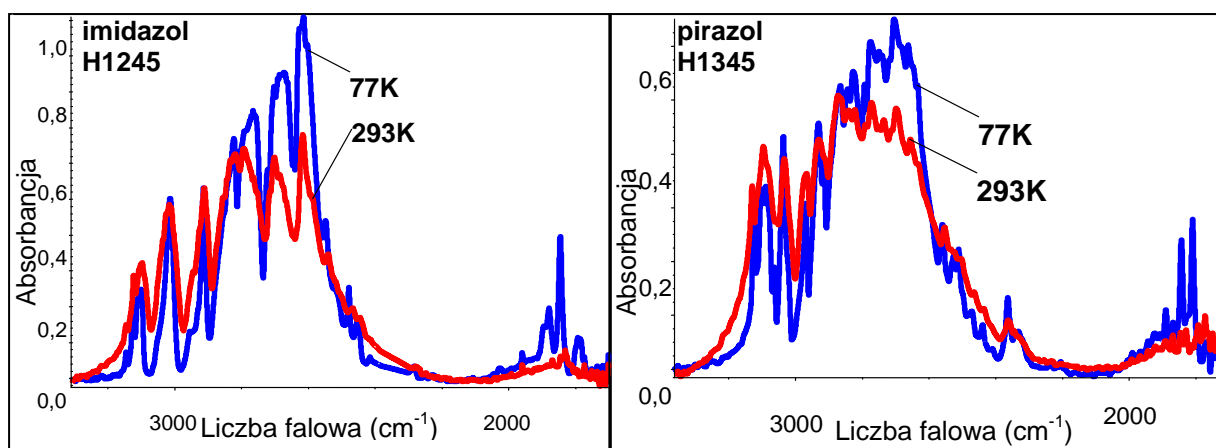
Porównując widma podczerwone kryształów izotopomerów 2-metyloimidazolu, H12<sub>3</sub>45 i H1D2<sub>3</sub>45, należy spostrzec, że pasmo nadtonowego drgania zginającego  $\gamma_{N-H\cdots N}$  2-metyloimidazolu H12<sub>3</sub>45 różni się w niewielkim stopniu swoją strukturą subtelną od pasma  $\gamma_{N-H\cdots N}$  próbki H1D2<sub>3</sub>45. Wymiana protonów na deuterony w pierścieniu aromatycznym



i grupie metylowej tylko w nieznacznym stopniu modyfikuje kształt pasma nadtonowego  $\gamma_{\text{N-H}\cdots\text{N}}$ , przy czym różnice spektralne są szczególnie widoczne w temperaturze ciekłego azotu. Z analizy efektów spektralnych obserwowanych w widmach kryształów 2-metyloimidazolu H1D<sub>2</sub>45 wynika ponadto, że pasmo  $\gamma_{\text{N-H}\cdots\text{N}}$  wykazuje takie same własności polaryzacyjne i temperaturowe, jak pasmo próbki H12<sub>3</sub>45. Te fakty potwierdzają mniejszą „czułość” rozpatrywanego układu molekularnego, w porównaniu z kryształami imidazolu, na wymianę protonów na deuterony w wiązaniach C-H pierścienia imidazolowego i grupy metylowej oraz pozwalają przypuszczać, że pasma nadtonów  $\gamma_{\text{N-H}\cdots\text{N}}$  w pewnym stopniu „śledzą” kształt pasm  $\nu_{\text{N-H}}$ .

W spolaryzowanych widmach w podczerwieni kryształów pochodnych izotopowych 2-metyloimidazolu, D1H<sub>2</sub>45 i D12<sub>3</sub>45, zmierzonych w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{N-H}}$  i  $\nu_{\text{N-D}}$ , również widoczne są efekty wskazujące na obecność sprzężenia drgań zginających  $\gamma_{\text{N-H}\cdots\text{N}}$  i rozciągających  $\nu_{\text{N-H}}$  protonów niewymienionych na deuterony (**Rys. 7.13a,b-7.14a,b**). Struktura subtelna pasm generowanych przez deuteronowe drgania rozciągające jest częściowo zaburzona przez nakładające się linie spektralne, których źródłem jest nadtonowe drganie zginające,  $\gamma_{\text{N-H}\cdots\text{N}}$ . Częstości tych linii spektralnych zostały zaznaczone na **Rys. 7.13a,b-7.14a,b**. (1881 cm<sup>-1</sup> - D1H<sub>2</sub>45, ściana *bc*; 1886 cm<sup>-1</sup> - D1H<sub>2</sub>45, ściana *ac*; 1891 cm<sup>-1</sup> - D12<sub>3</sub>45, ściana *bc*; 1891 cm<sup>-1</sup> - D12<sub>3</sub>45, ściana *ac*). Pasma nadtonowe  $\gamma_{\text{N-H}\cdots\text{N}}$  zarejestrowane w próbkach rozcieńczonych izotopowo, D1H<sub>2</sub>45 i D12<sub>3</sub>45 są nieco węższe od odpowiednich pasm próbek czystych izotopowo kryształów H12<sub>3</sub>45 i D12<sub>3</sub>45, aczkolwiek wykazują jakościowo podobne efekty polaryzacyjne i temperaturowe.

Dyskutowane efekty spektralne w paśmie nadtonowym drgania zginającego  $\gamma_{\text{N-H}\cdots\text{N}}$  obserwowane w widmach polikrystalicznych oraz monokrystalicznych próbek izotopomerów 2-metyloimidazolu nie są czymś przypadkowym i niespotykanym, ponieważ jakościowo podobne efekty do powyżej omawianych zostały również zauważone w widmach w podczerwieni pokrewnych układów molekularnych tj.: imidazolu [301,308,345], pirazolu [298,346] oraz 1,2,4-triazolu [311] (**Rys. 7.27**).



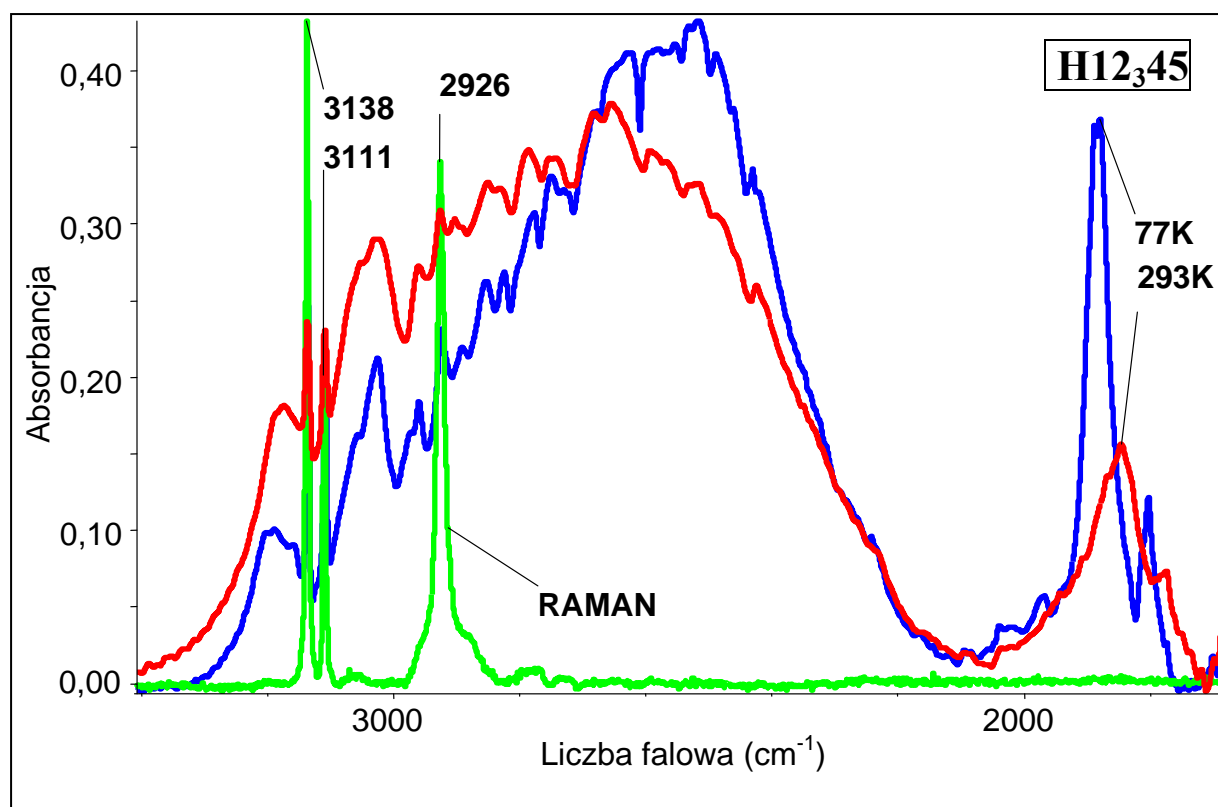
**Rys. 7.27.** Efekt temperaturowy wodorowo związanego kryształu imidazolu, H1245 oraz pirazolu, H1345; w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{N-H}}$  i  $\gamma_{\text{N-H}\cdots\text{N}}$  [wg 298,301,308,345,346].

Fizyczną przyczyną omawianego w niniejszym podrozdziale efektu spektralnego jest mechaniczne mieszanie drgań: drgania zginającego,  $\gamma_{\text{N-H}\cdots\text{N}}$ , w pierwszym stanie nadtonowym, oraz protonowego drgania rozciągającego,  $\nu_{\text{N-H}}$ , w jego pierwszym stanie wzbudzonym, w zgiętym mostku wodorowym [346]. Mieszanie drgań  $\gamma_{\text{N-H}\cdots\text{N}}$  i  $\nu_{\text{N-H}}$  silnie zależy od struktury geometrycznej wiązań i zmienia się, gdy mostki wodorowe odchodzą od symetrii osiowej (kiedy zmniejsza się kąt  $\text{X-H}\cdots\text{Y}$ ). Efektywne deformacje wiązań wodorowych w sieci kryształu zależą także silnie od temperatury przy niewysokich barierach energetycznych dla inwersji geometrii mostków wodorowych w kryształach. Zauważono bowiem, że podwyższaniu temperatury towarzyszy obniżanie intensywności pasma nadtonowego, co ma związek ze zmianą geometrii wiązań wodorowych, które zbliżają się do symetrii osiowej [345,346]. A zatem bezpośrednim powodem silnego mieszania protonowych drgań rozciągających i zginających jest zgięcie mostka wodorowego. Opisany mechanizm sprzężenia pomiędzy zaangażowanymi w wiązanie wodorowe atomami jest efektem czysto krystalicznym, zachodzącym w ramach modelu harmonicznego, i jest podobny do opisanego w przypadku widm kryształów imidazolu [300].

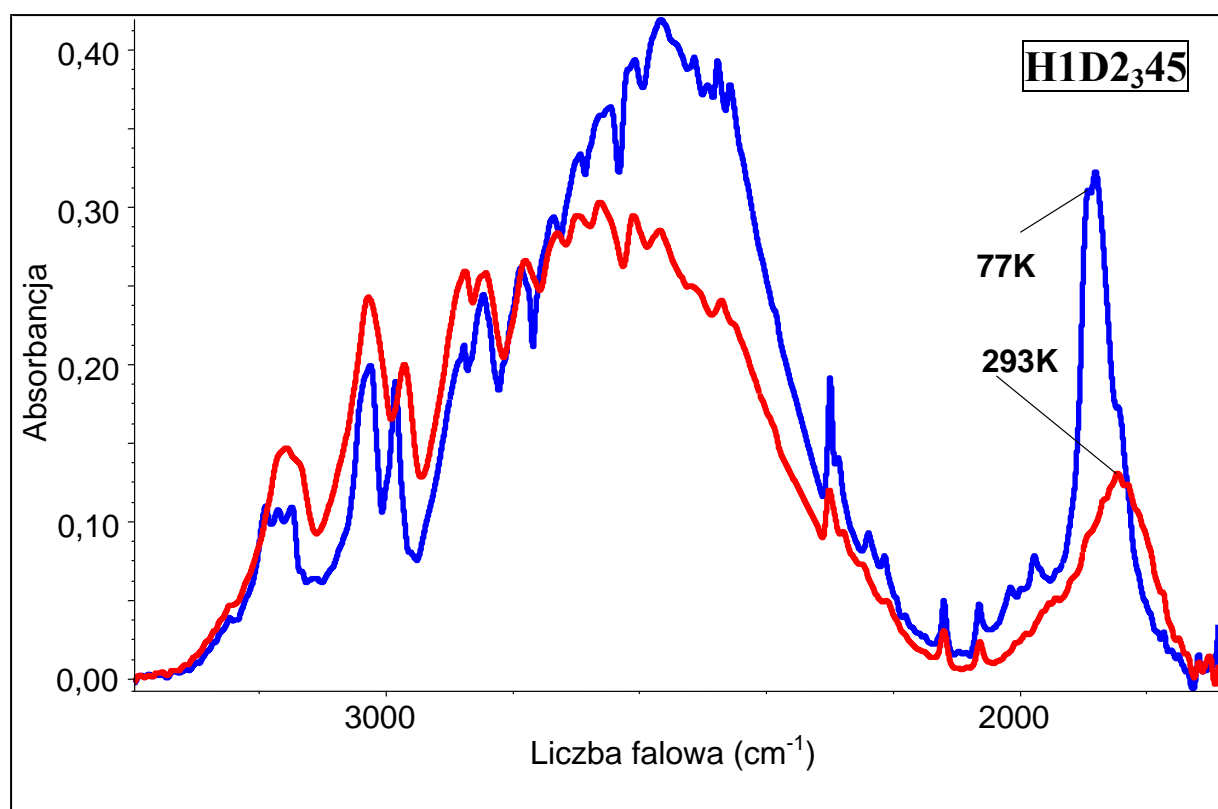
## 7.7. PODSUMOWANIE

2-Metyloimidazol, charakteryzujący się łańcuchowym ułożeniem wiązań wodorowych w sieci krystalicznej, potwierdza w pełni koncepcję istnienia tzw. *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*, obejmujących sąsiadujące wiązania wodorowe jednego łańcucha komórki elementarnej. W przypadku rozpatrywanego układu molekularnego w omawiane *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* zaangażowane są te same pary wiązań wodorowych, które są

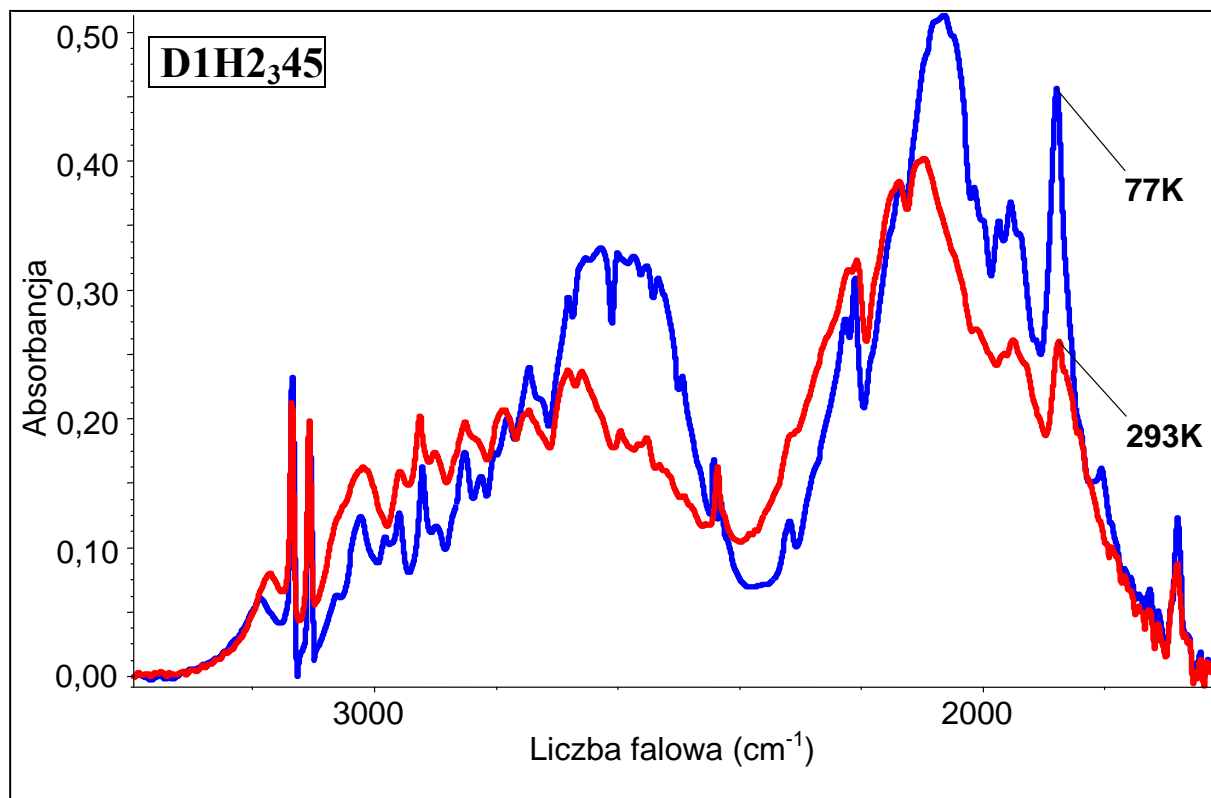
najsilniej sprzężone ekscytonowo. Potwierdzeniem tej koncepcji jest niezmiennosc kształtów pasm  $\nu_{\text{N-H}}$  (oraz  $\nu_{\text{N-D}}$ ) w widmach podczerwonych próbek rozcieńczonych izotopowo deuterem (wodorem). Zaprezentowane powyżej wyniki eksperymentalne ujawniają również dodatkowe efekty spektralne, będące dowodem istnienia sprzężenia obejmującego protonowe drgania zginające „poza płaszczyznę”  $\gamma_{\text{N-H}\cdots\text{N}}$  z protonowymi drganiami rozciągającymi  $\nu_{\text{N-H}}$ . Dowodzi tego obecność intensywnych wąskich pasm nadtonowych  $\gamma_{\text{N-H}\cdots\text{N}}$  obserwowanych zwłaszcza w widmach polikrystalicznych oraz monokrystalicznych próbek izotopomerów 2-metyloimidazolu, H12<sub>3</sub>45 i H1D2<sub>3</sub>45.



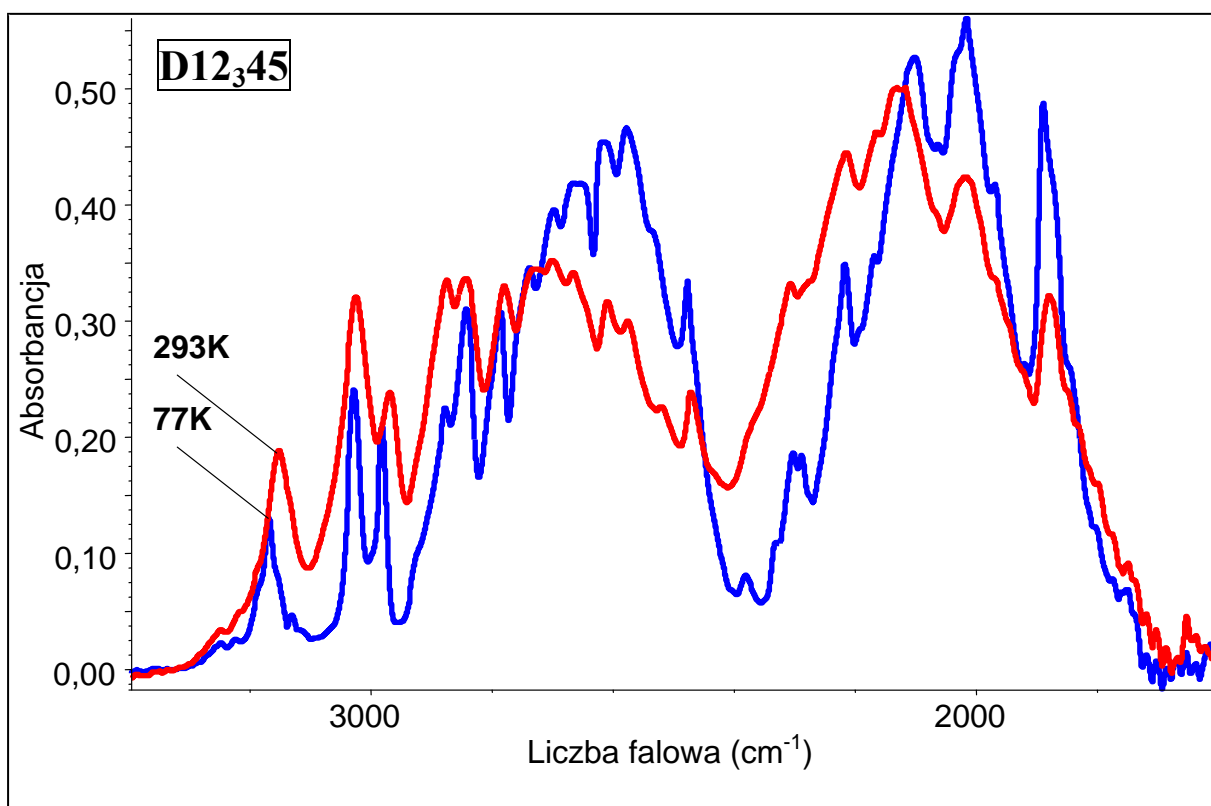
**Rys. 7.3.** Widma w podczerwieni 2-metyloimidazolu, H12<sub>3</sub>45, w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 293K i 77K oraz widmo Ramana w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$ .



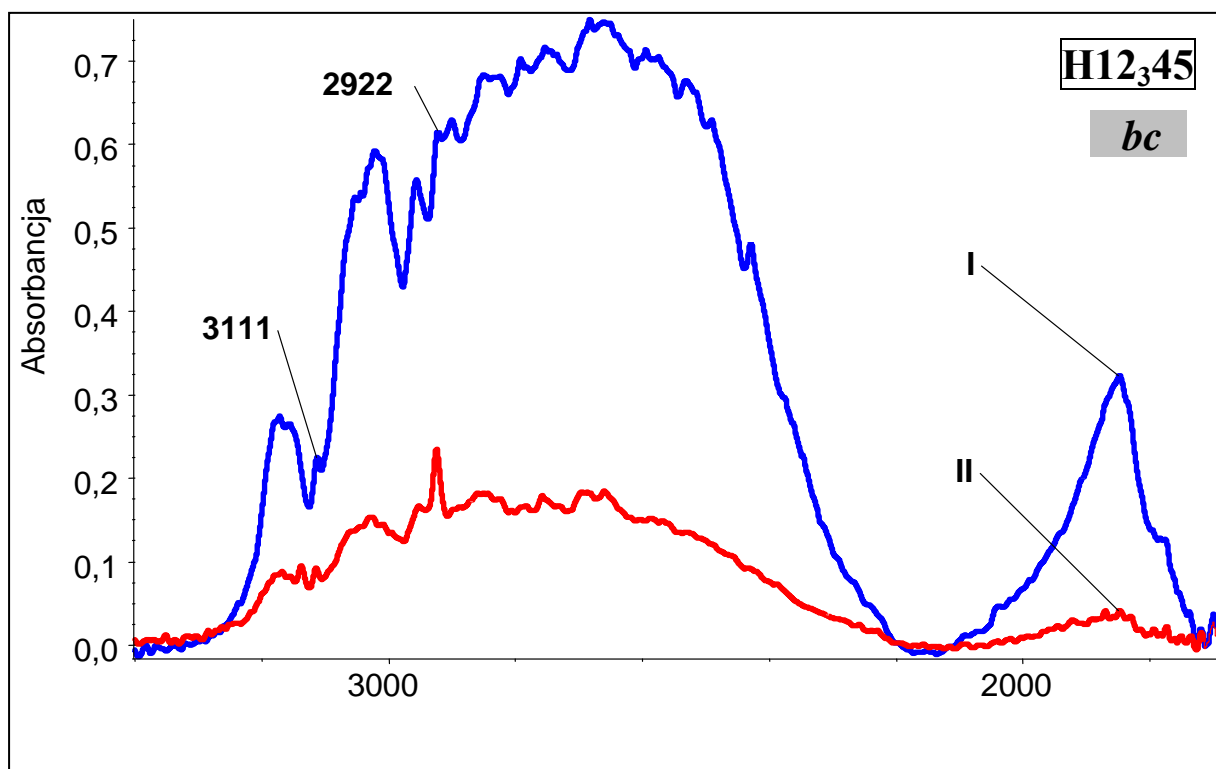
**Rys. 7.4.** Widma w podczerwieni 2-metyloimidazolu, H1D<sub>2</sub>345, w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 293K i 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$ .



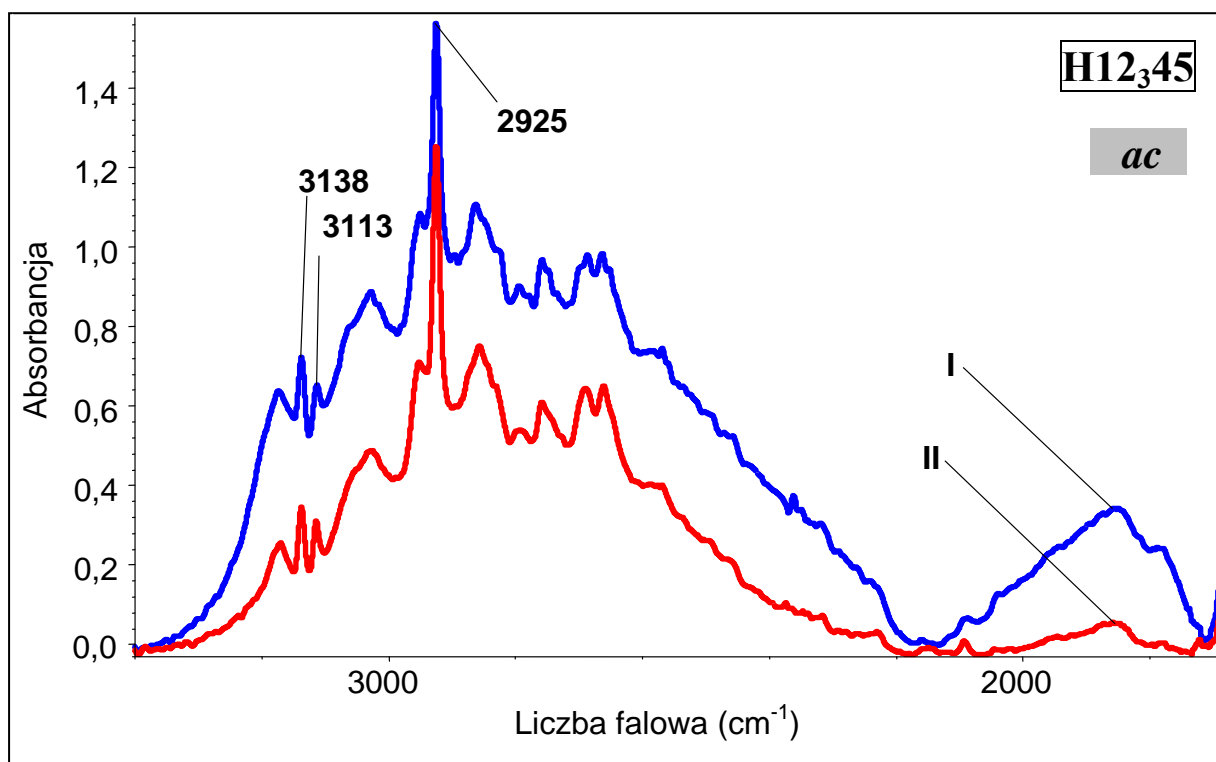
**Rys. 7.5.** Widma w podczerwieni 2-metyloimidazolu, D1H<sub>2</sub><sup>3</sup>45, w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 293K i 77K w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{N-H}}$  i  $\nu_{\text{N-D}}$ .



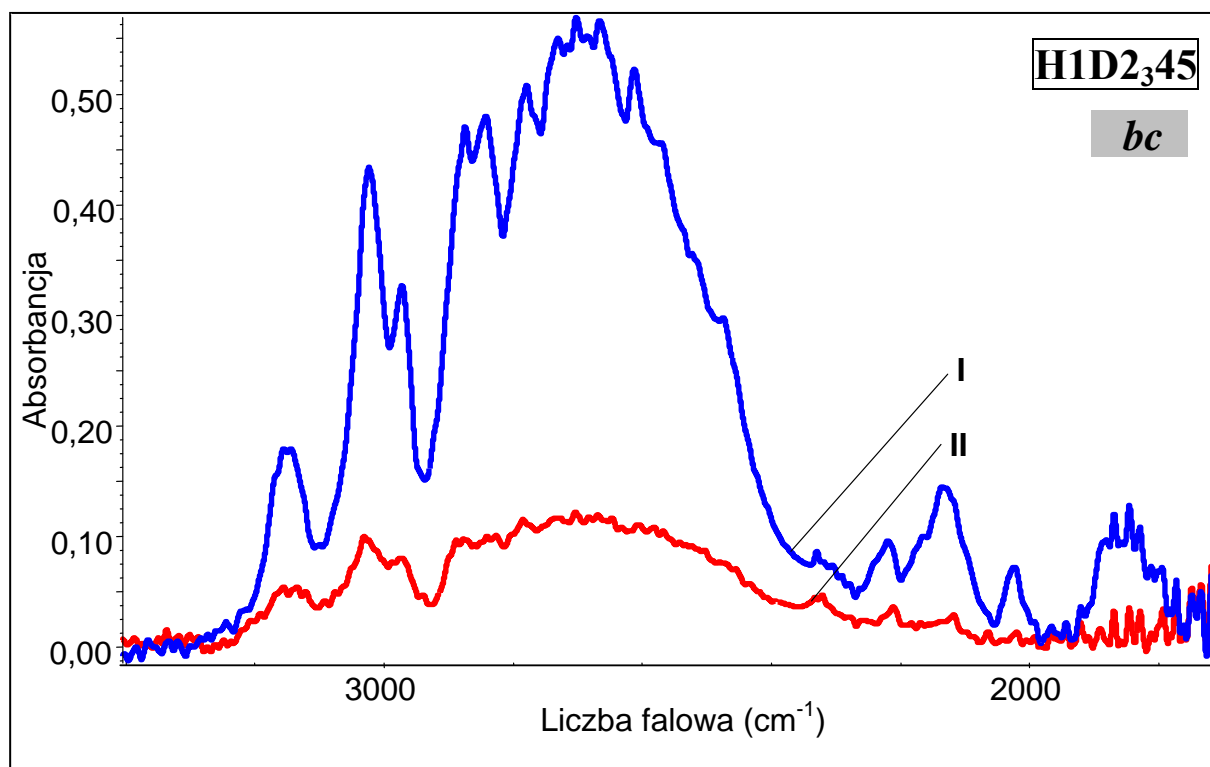
**Rys. 7.6.** Widma w podczerwieni 2-metyloimidazolu, D12<sub>3</sub>45, w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 293K i 77K w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{N-H}}$  i  $\nu_{\text{N-D}}$ .



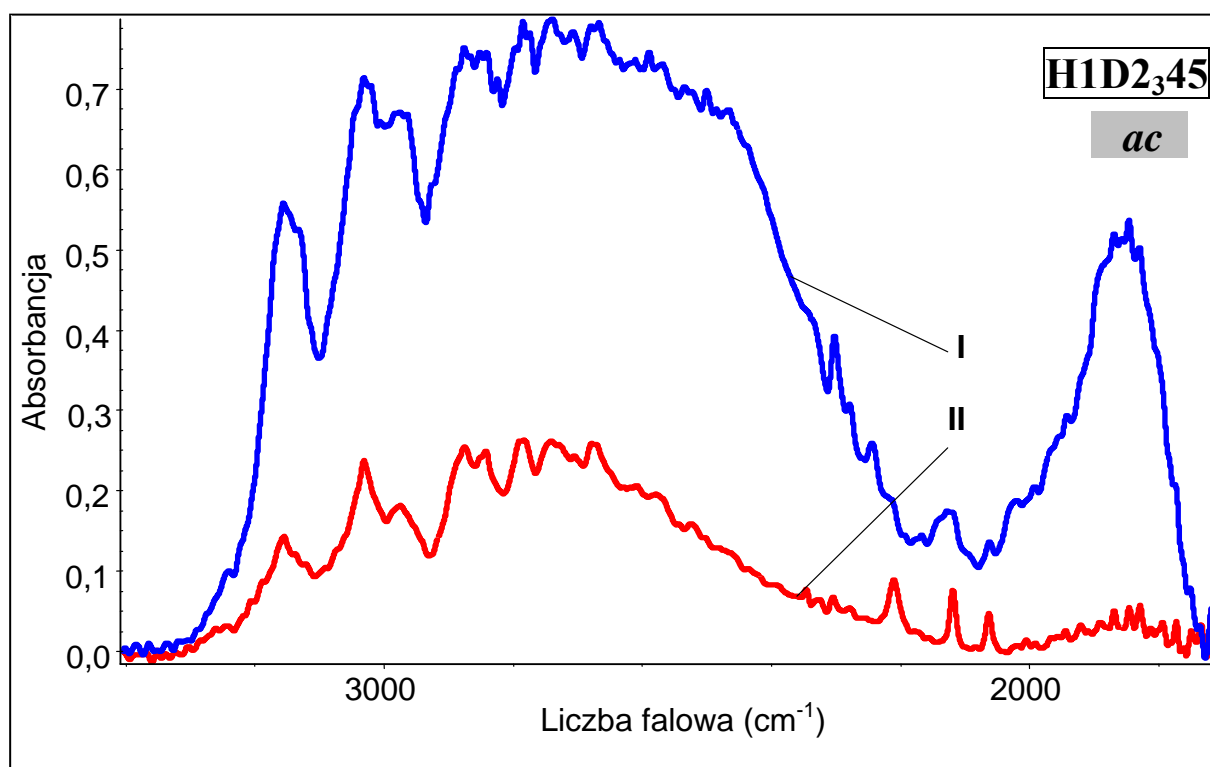
**Rys. 7.7a.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, H12<sub>345</sub>, o rozwiniętej ścianie *bc* zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ).



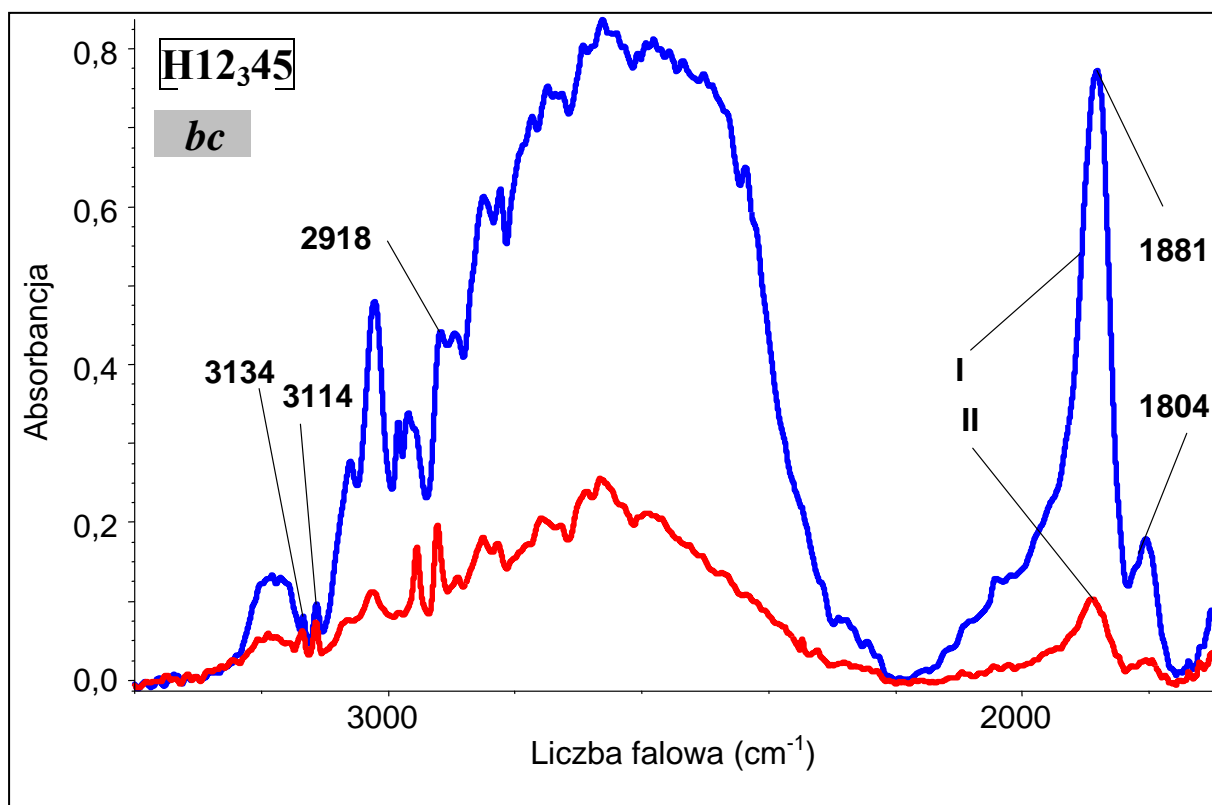
**Rys. 7.7b.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, H12<sub>345</sub>, o rozwiniętej ścianie *ac* zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel a$ ).



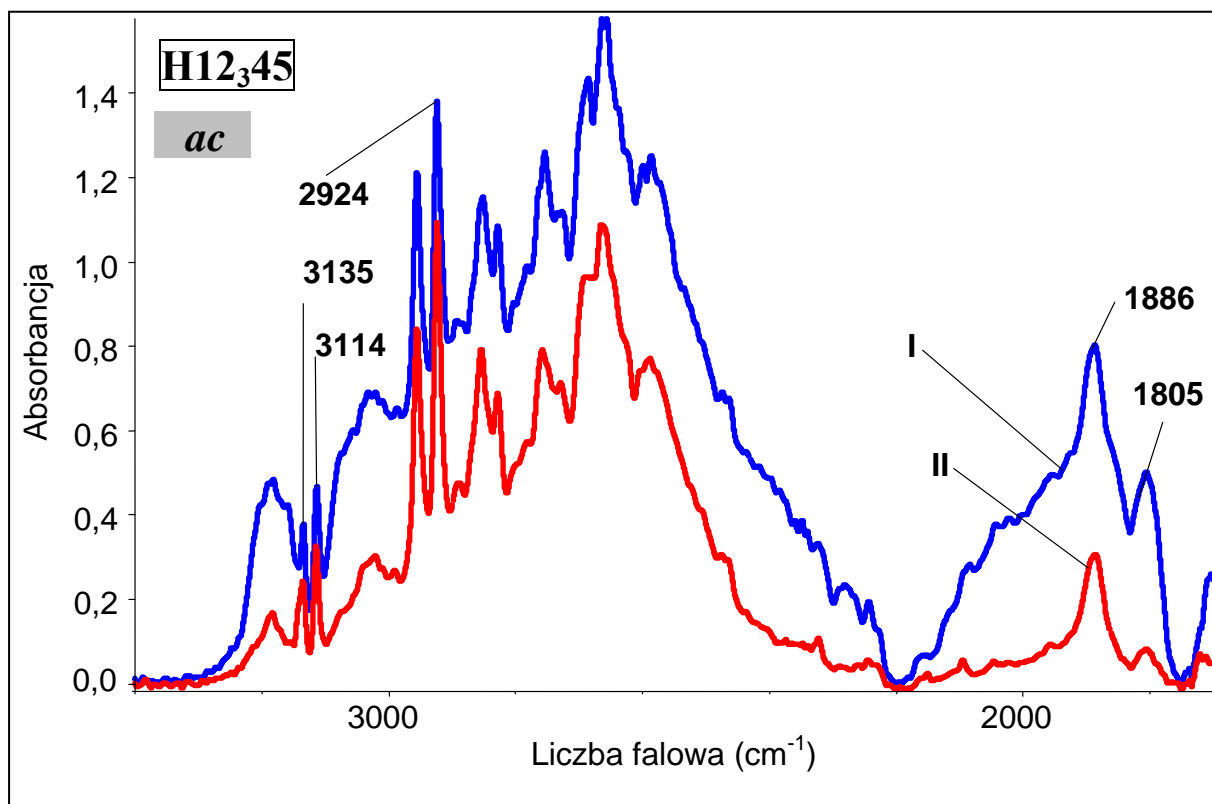
**Rys. 7.8a.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, H1D<sub>2</sub>345, o rozwiniętej ścianie *bc* zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ).



**Rys. 7.8b.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, H1D<sub>2</sub>345, o rozwiniętej ścianie *ac* zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel a$ ).

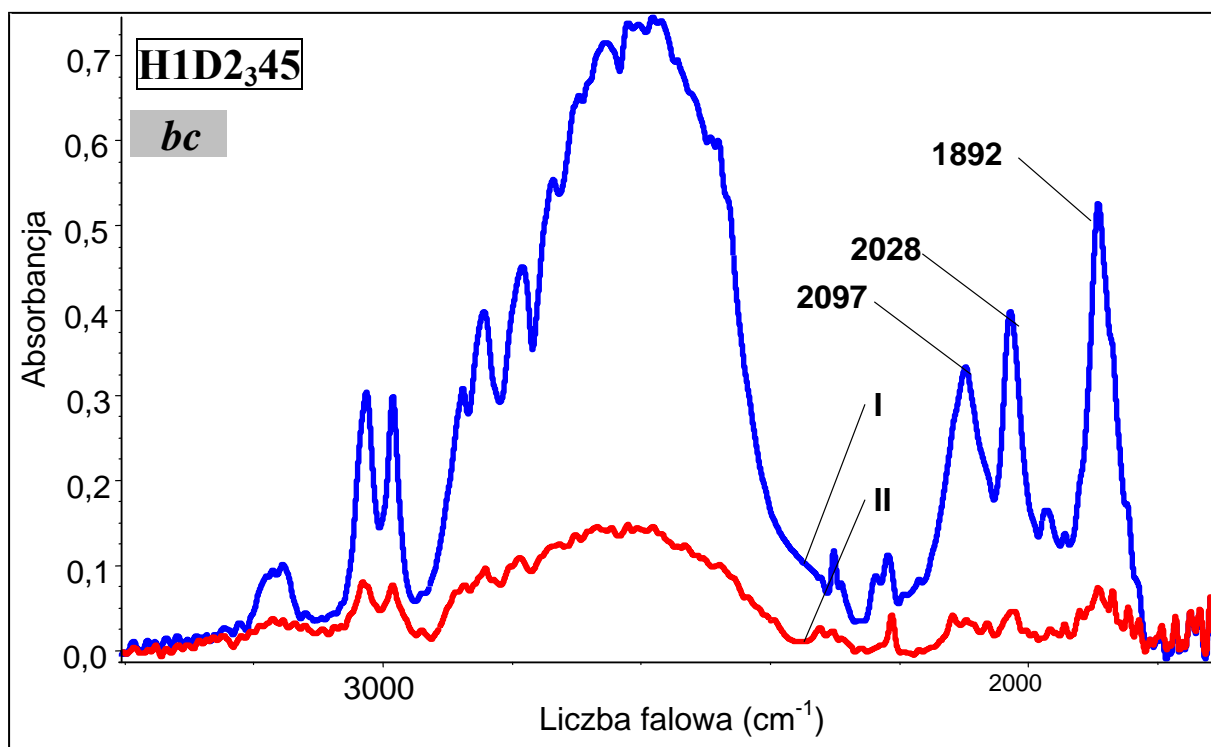


**Rys. 7.9a.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, H12<sub>3</sub>45, o rozwiniętej ścianie *bc* zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{N-H}}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ).

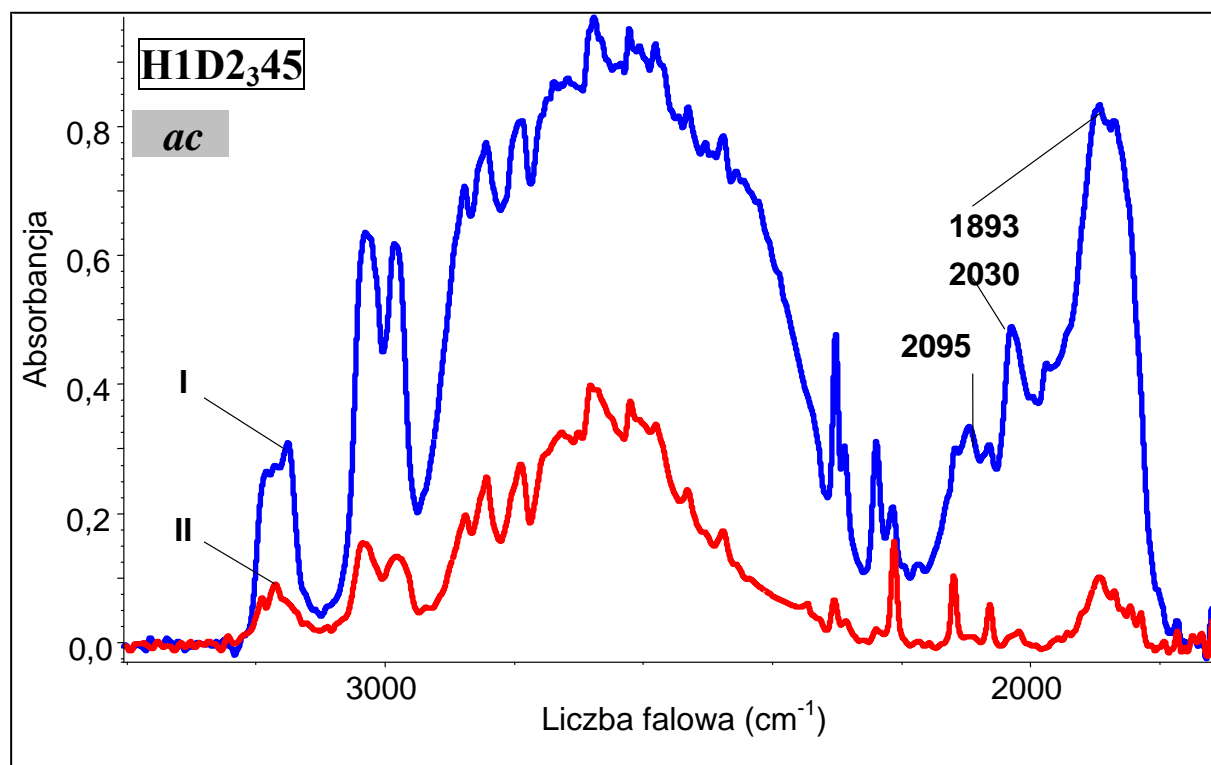


**Rys. 7.9b.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, H12<sub>3</sub>45, o rozwiniętej ścianie *ac* zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{N-H}}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel a$ ).

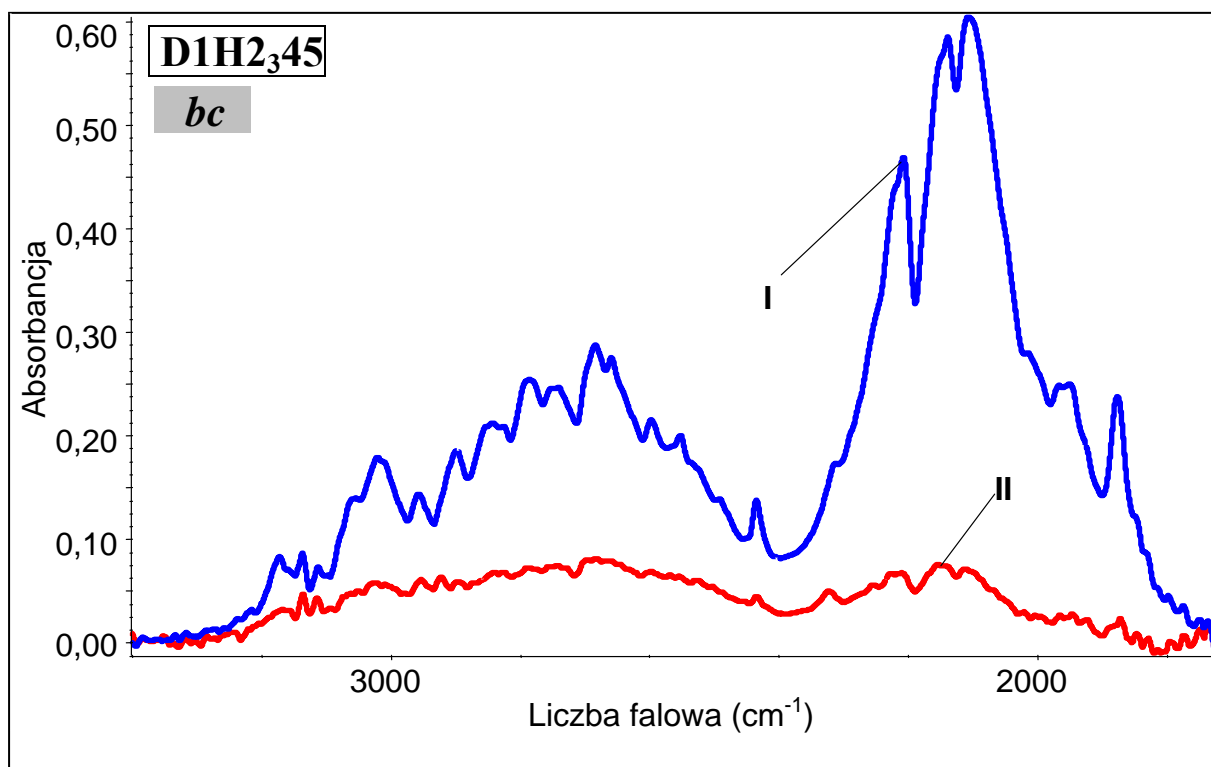




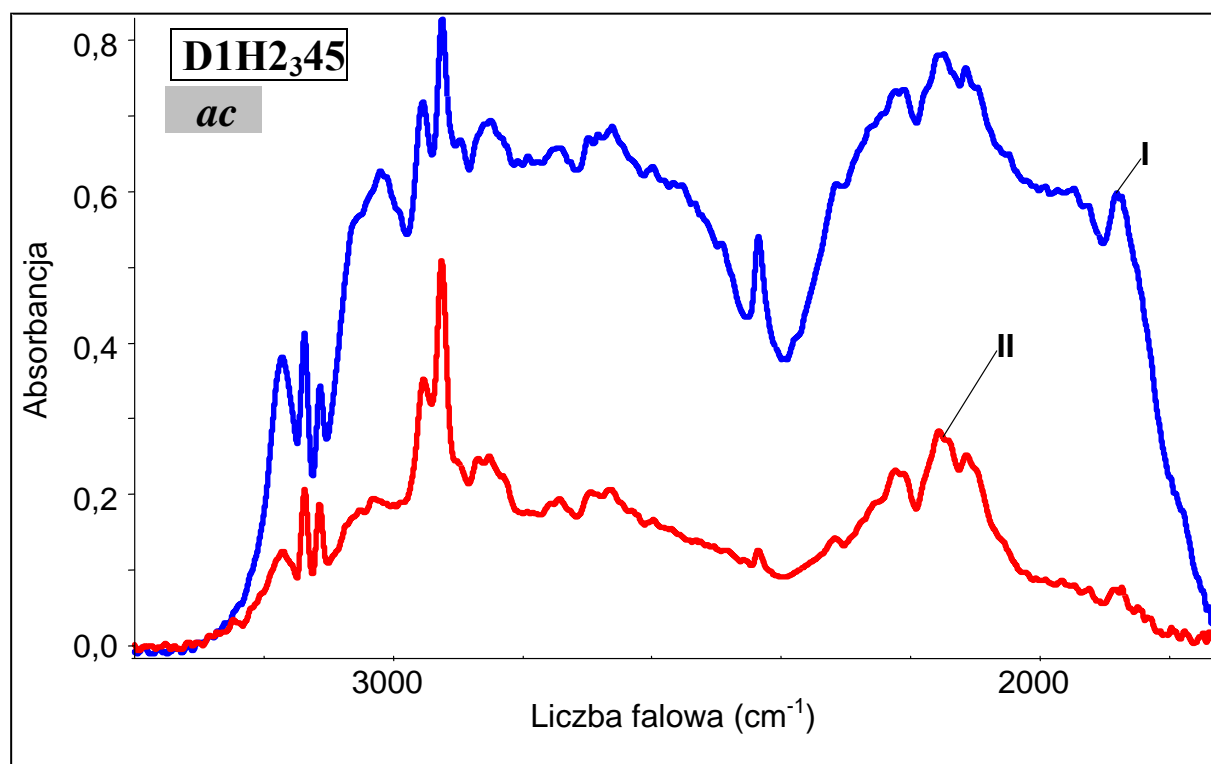
**Rys. 7.10a.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, H1D2<sub>3</sub>45, o rozwiniętej ścianie *bc* zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ).



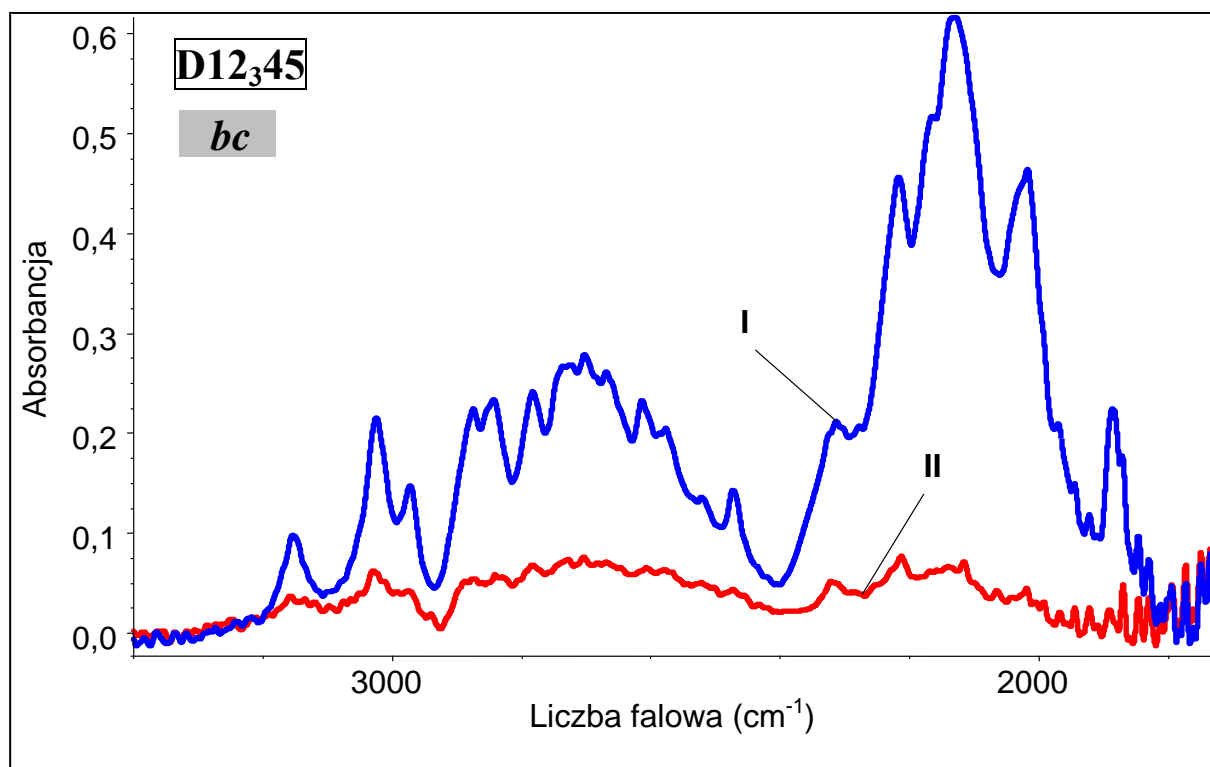
**Rys. 7.10b.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, H1D2<sub>3</sub>45, o rozwiniętej ścianie *ac* zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel a$ ).



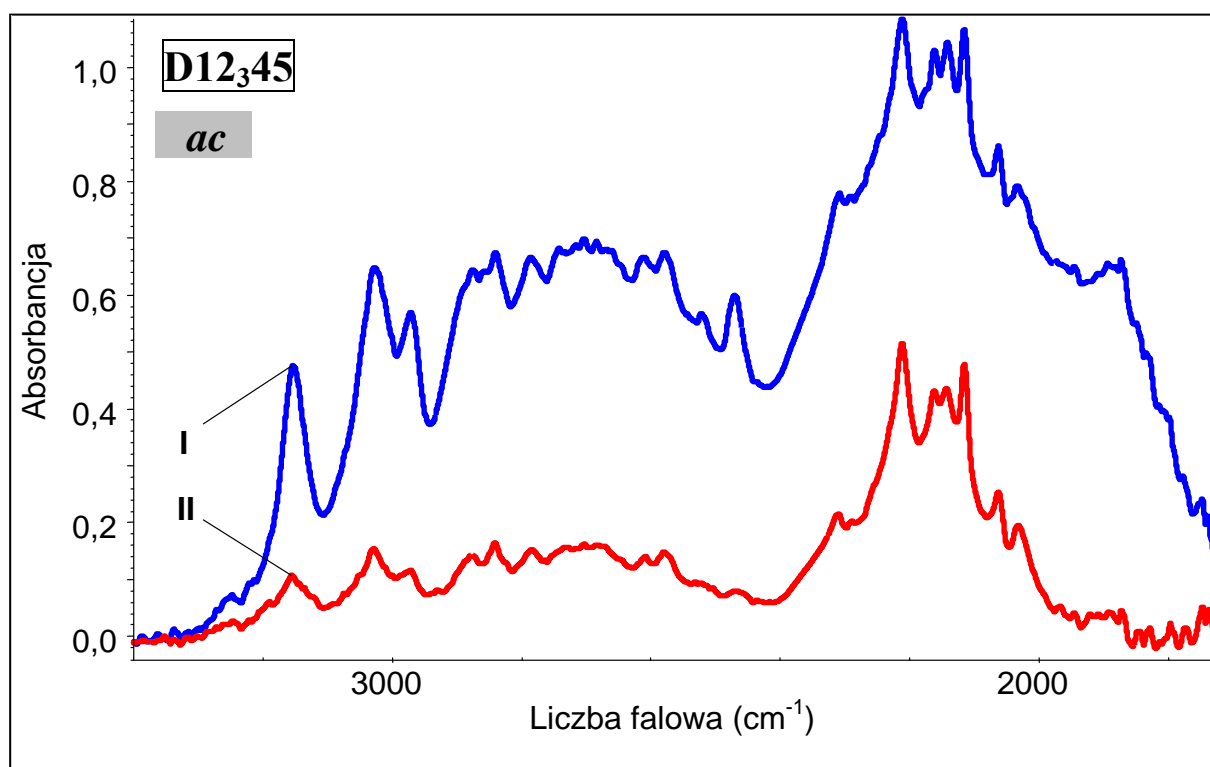
**Rys. 7.11a.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, D1H2<sub>3</sub>45, (75%D, 25%H) o rozwiniętej ścianie *bc* zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ).



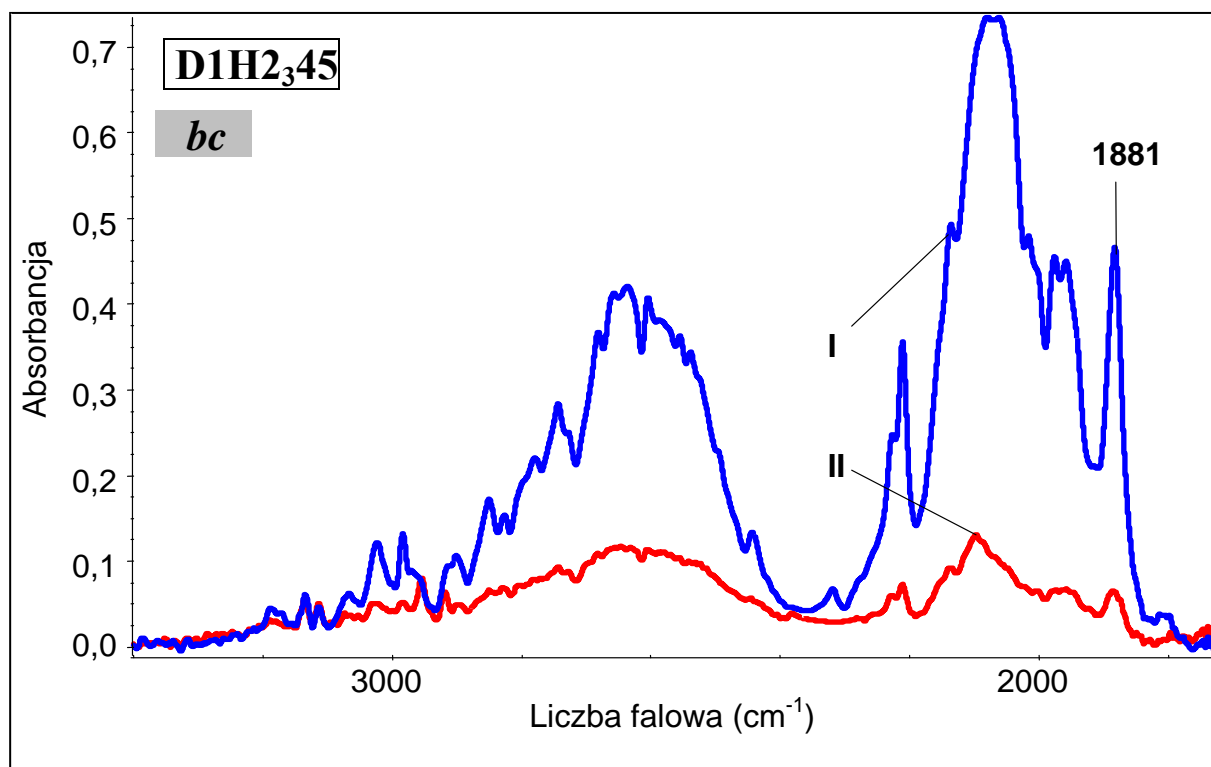
**Rys. 7.11b.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, D1H2<sub>3</sub>45, (70%D, 30%H) o rozwiniętej ścianie *ac* zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel a$ ).



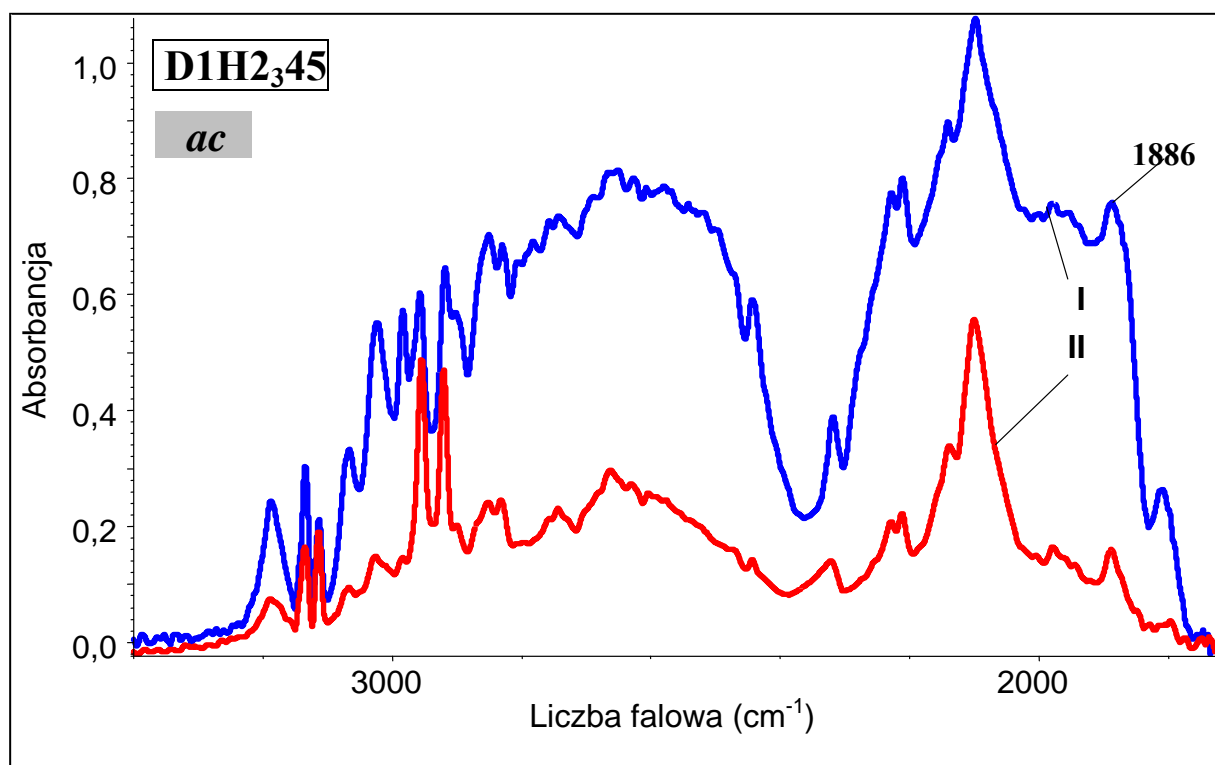
**Rys. 7.12a.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, D12<sub>3</sub>45, (75%D, 25%H) o rozwiniętej ścianie *bc* zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{N-H}}$  i  $\nu_{\text{N-D}}$ ; (I. E  $\parallel$  *c*; II. E  $\parallel$  *b*).



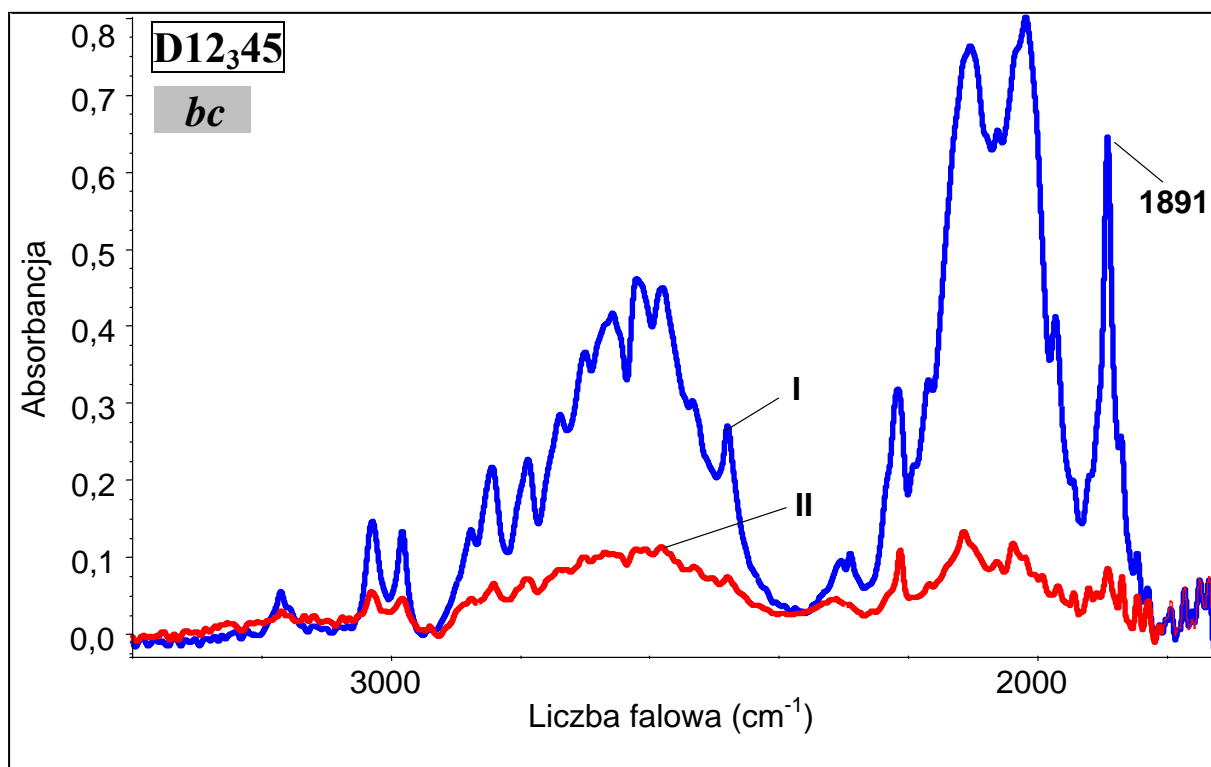
**Rys. 7.12b.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, D12<sub>3</sub>45, (75%D, 25%H) o rozwiniętej ścianie *ac* zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{N-H}}$  i  $\nu_{\text{N-D}}$ ; (I. E  $\parallel$  *c*; II. E  $\parallel$  *a*).



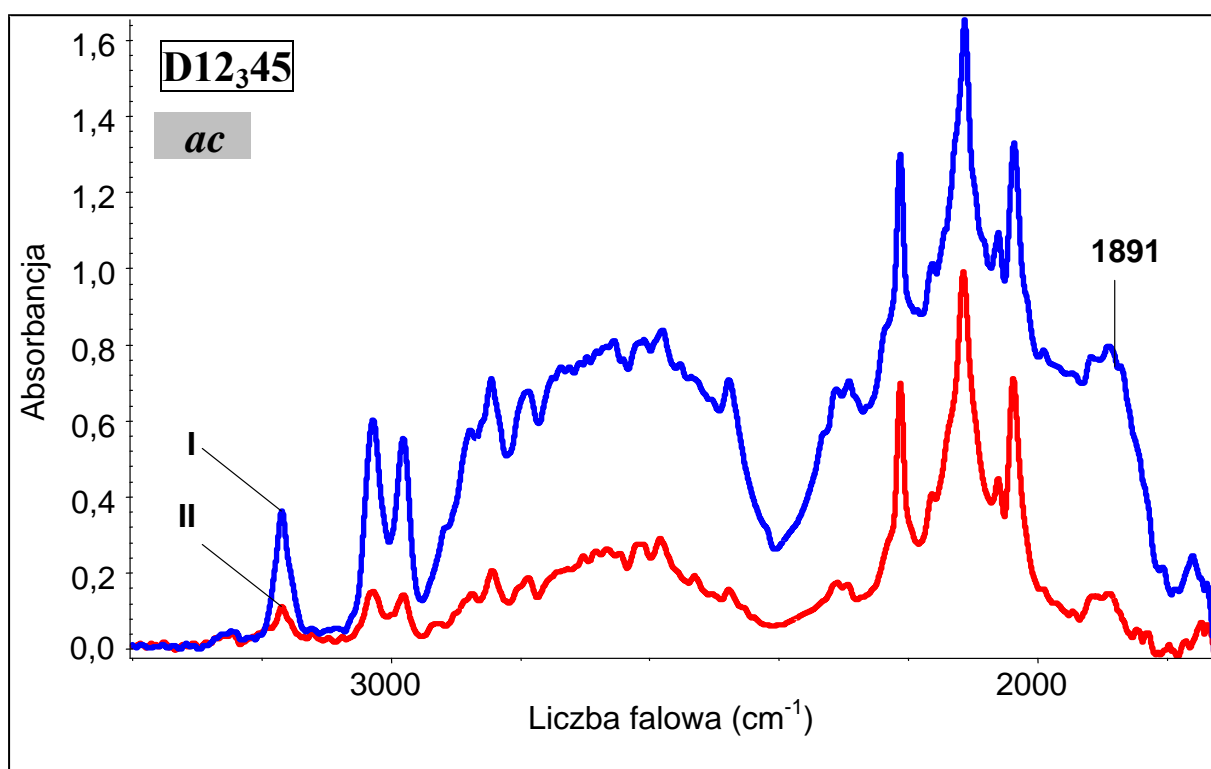
**Rys. 7.13a.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu,  $D1H_{2345}$ , (75%D, 25%H) o rozwiniętej ścianie  $bc$  zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ).



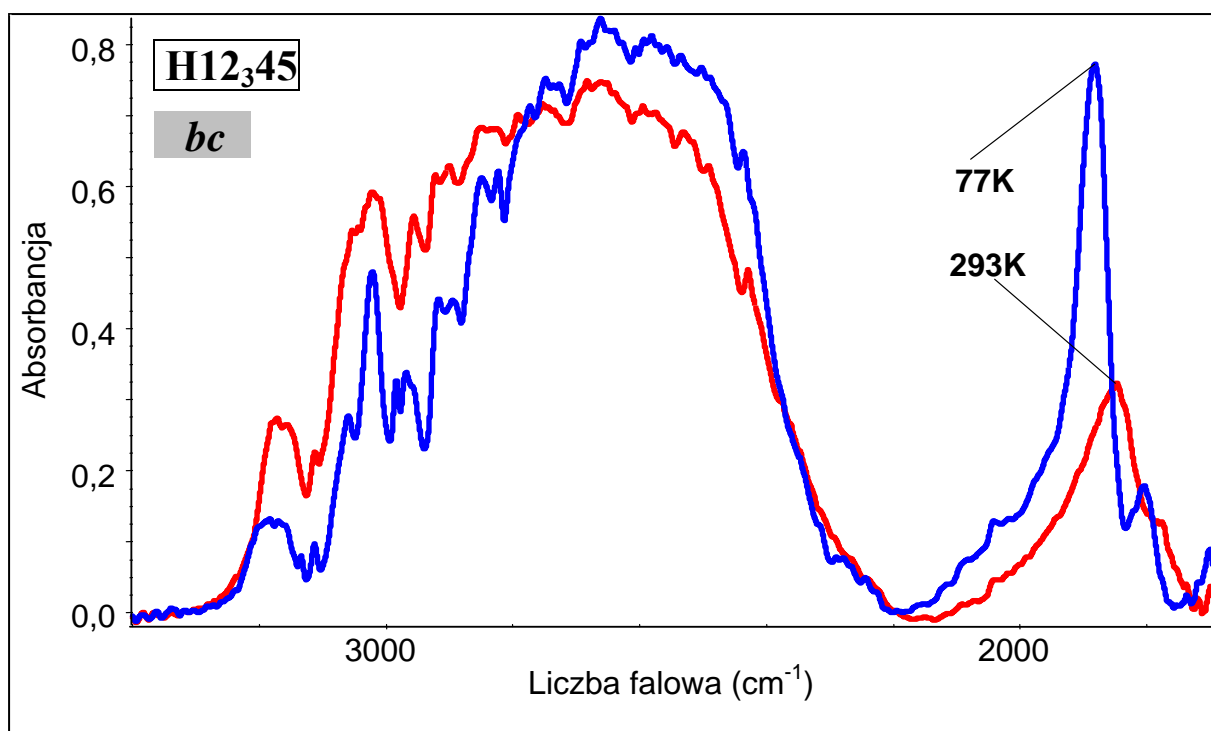
**Rys. 7.13b.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu,  $D1H_{2345}$ , (70%D, 30%H) o rozwiniętej ścianie  $ac$  zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel a$ ).



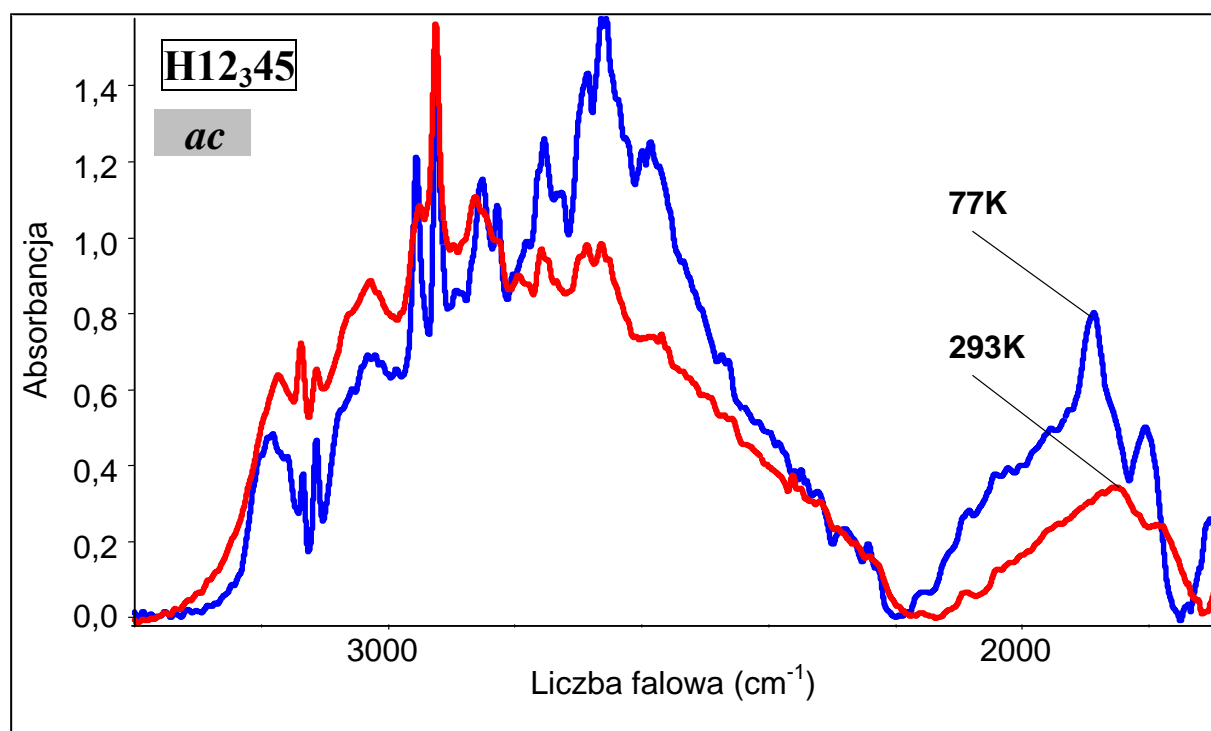
**Rys. 7.14a.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, D12<sub>3</sub>45, (75%D, 25%H) o rozwiniętej ścianie *bc* zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ ; (I.  $E \parallel c$  II.  $E \parallel b$ ).



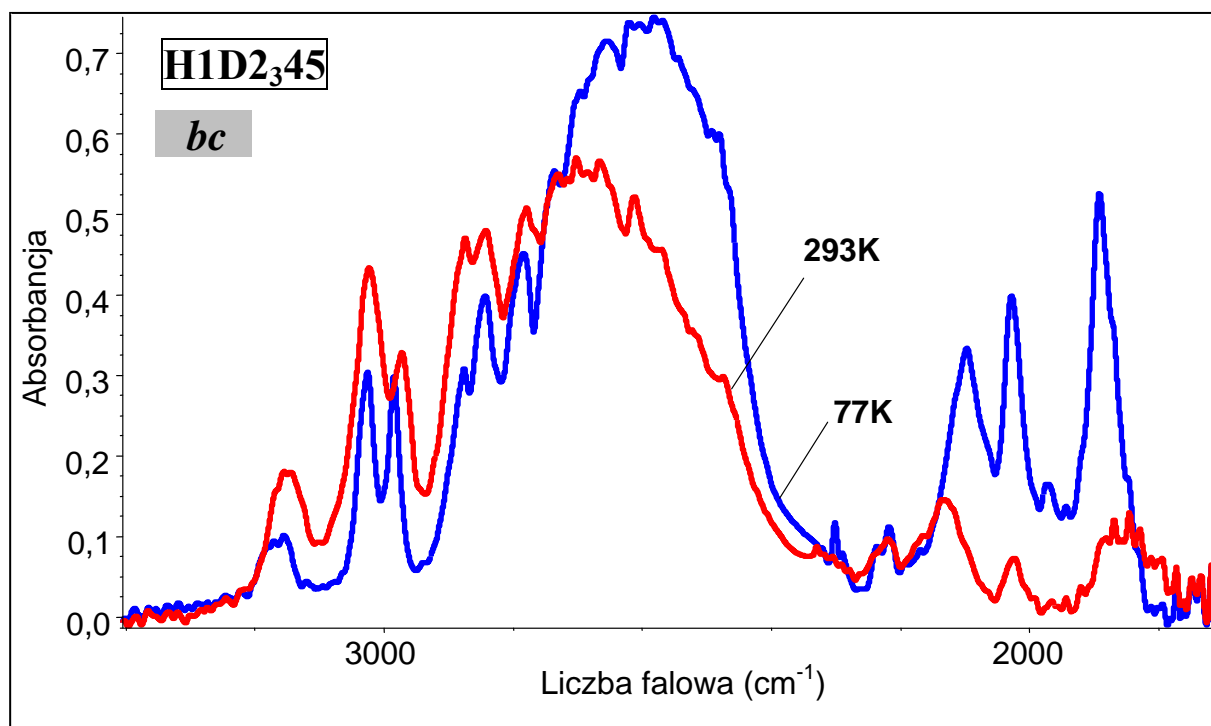
**Rys. 7.14b.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, D12<sub>3</sub>45, (75%D, 25%H) o rozwiniętej ścianie *ac* zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ ; (I.  $E \parallel c$  II.  $E \parallel a$ ).



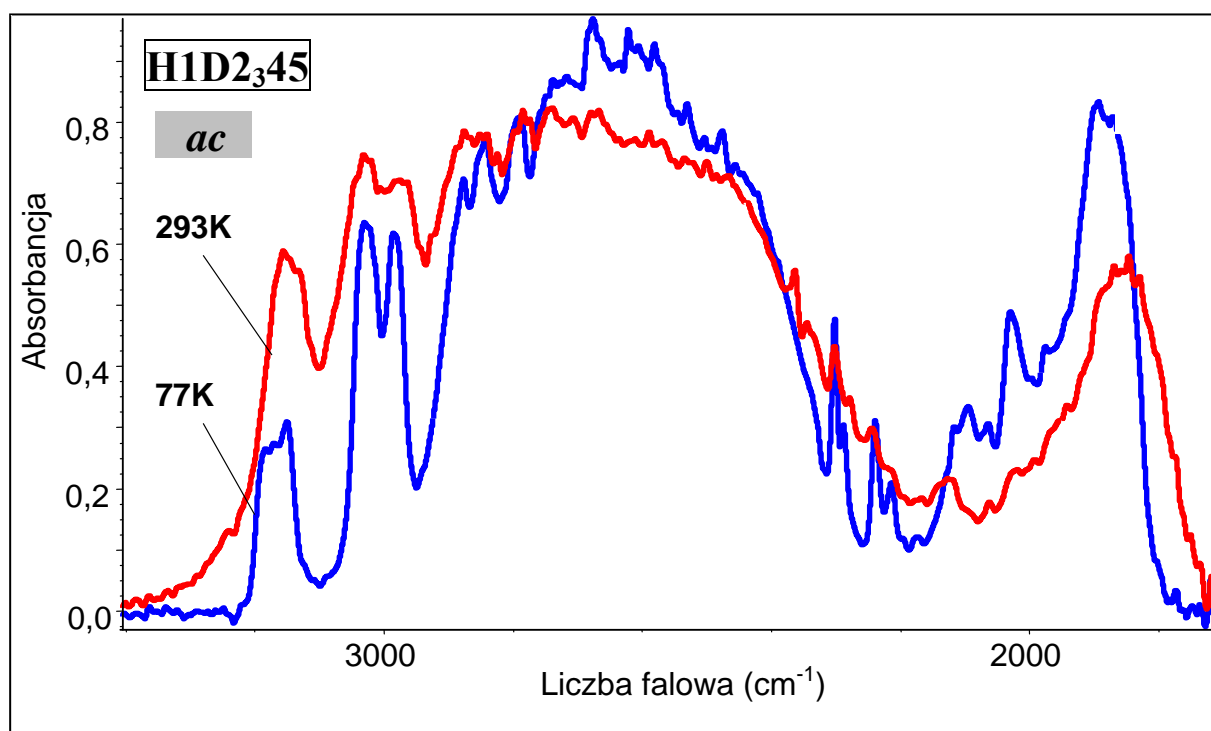
**Rys. 7.15a.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, H12<sub>3</sub>45, w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$ . Widma zmierzone dla ściany krystalograficznej *bc* przy orientacji wektora *E* równoległej do osi krystalicznej *c*.



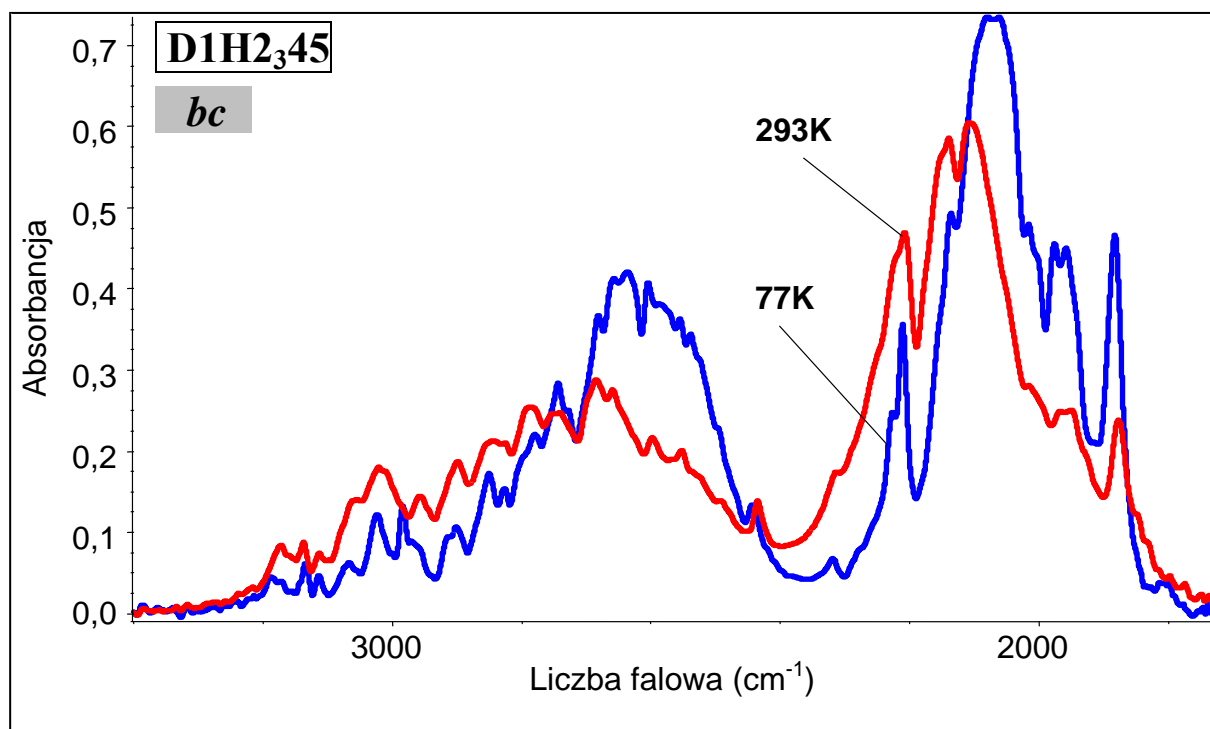
**Rys. 7.15b.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, H12<sub>3</sub>45, w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$ . Widma zmierzone dla ściany krystalograficznej *ac* przy orientacji wektora *E* równoległej do osi krystalicznej *c*.



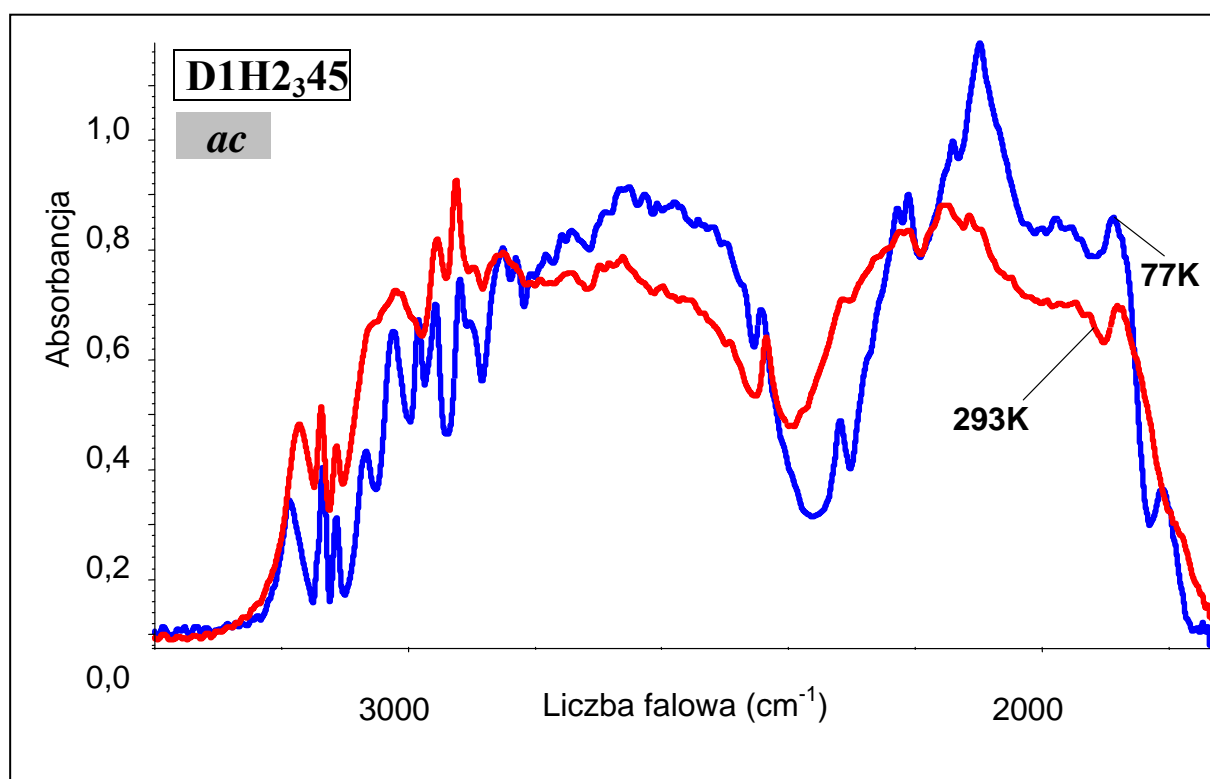
**Rys. 7.16a.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, H1D2<sub>345</sub>, w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$ . Widma zmierzone dla ściany krystalograficznej *bc* przy orientacji wektora *E* równoległej do osi krystalicznej *c*.



**Rys. 7.16b.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, H1D2<sub>345</sub>, w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$ . Widma zmierzone dla ściany krystalograficznej *ac* przy orientacji wektora *E* równoległej do osi krystalicznej *c*.

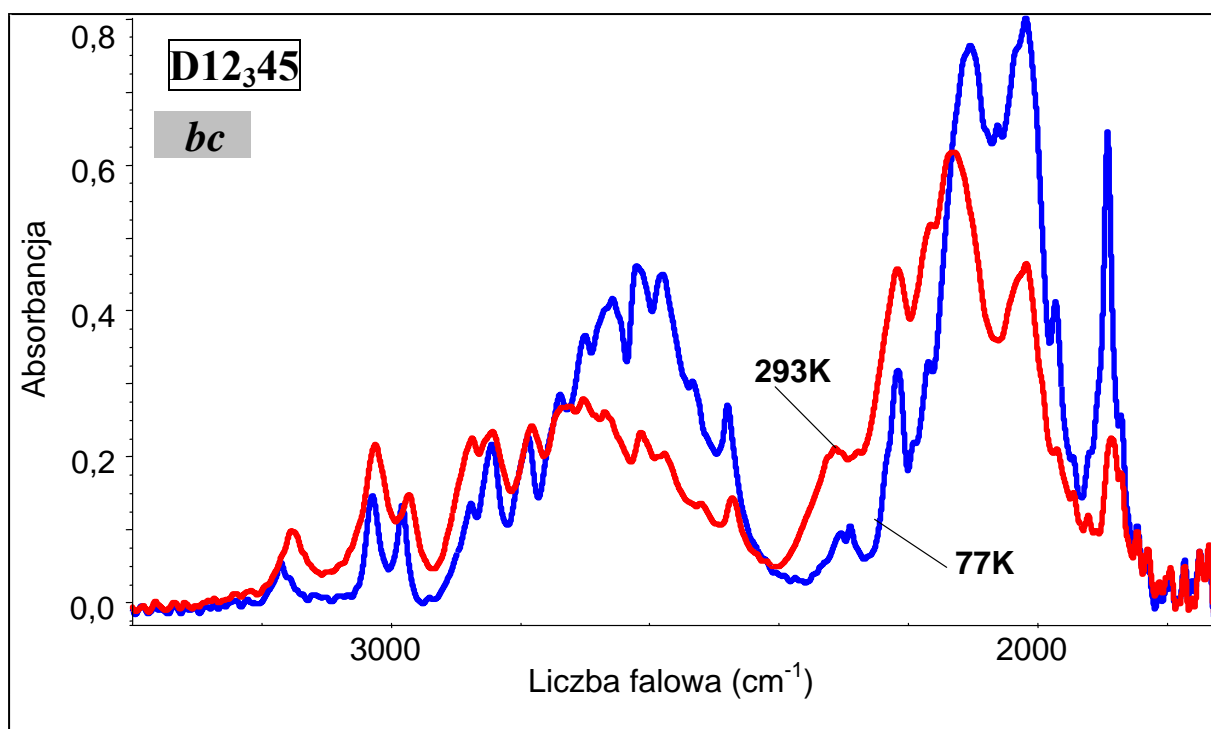


**Rys. 7.17a.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, D1H<sub>2</sub>345, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Widma zmierzone dla ściany krystalograficznej  $bc$  przy orientacji wektora  $E$  równoległej do osi krystalicznej  $c$ .

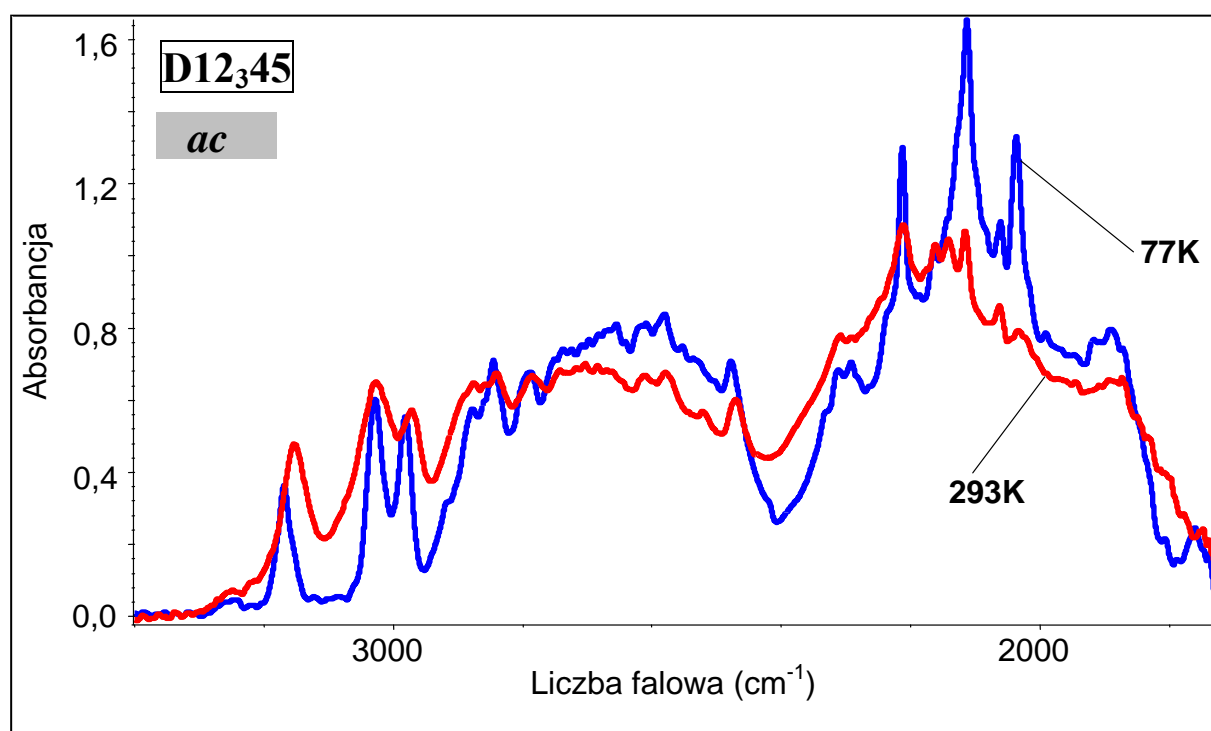


**Rys. 7.17b.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, D1H<sub>2</sub>345, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Widma zmierzone dla ściany krystalograficznej  $ac$  przy orientacji wektora  $E$  równoległej do osi krystalicznej  $c$ .

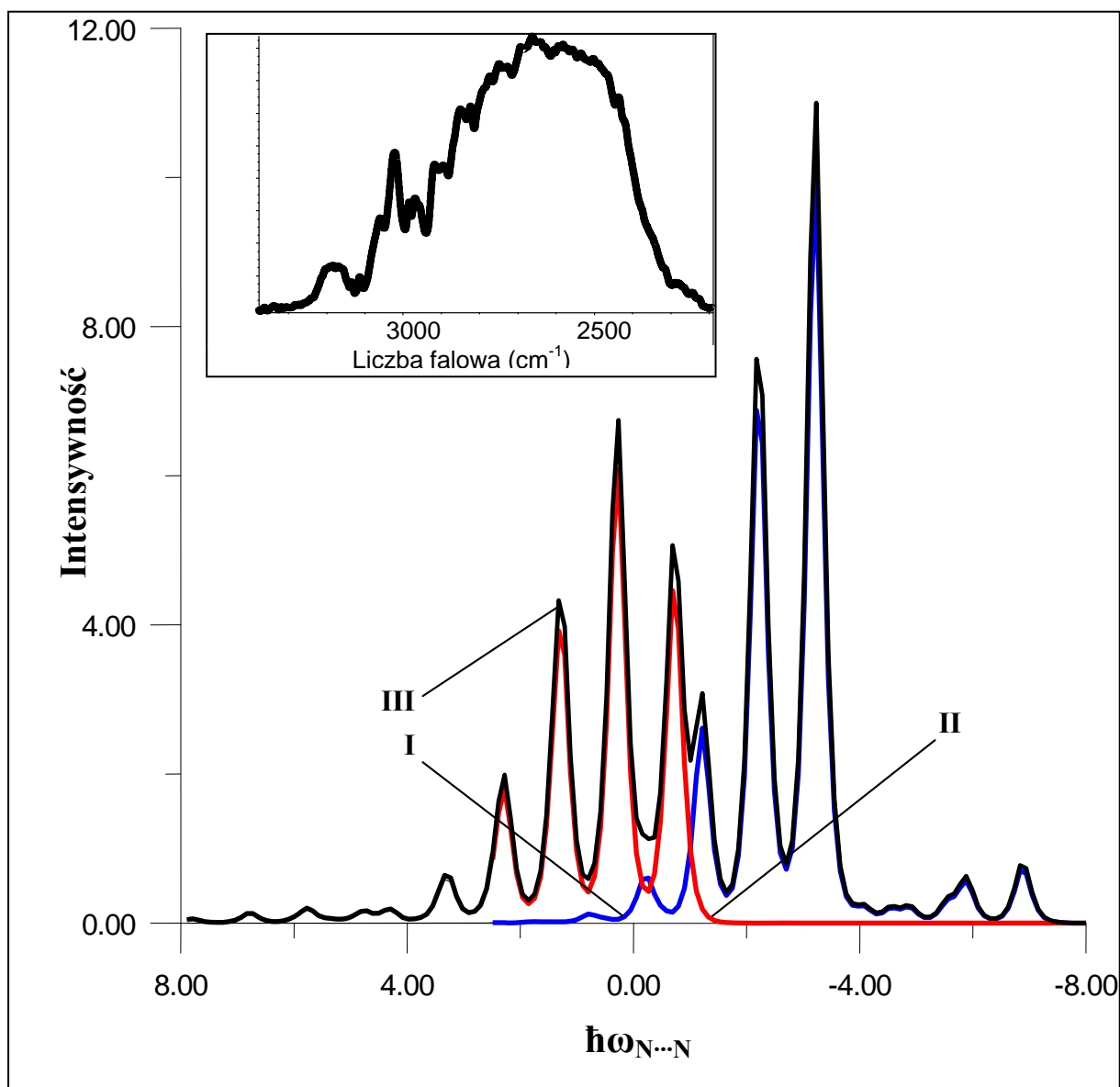




**Rys. 7.18a.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, D12<sub>3</sub>45, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Widma zmierzone dla ściany krystalograficznej *bc* przy orientacji wektora *E* równoległej do osi krystalicznej *c*.



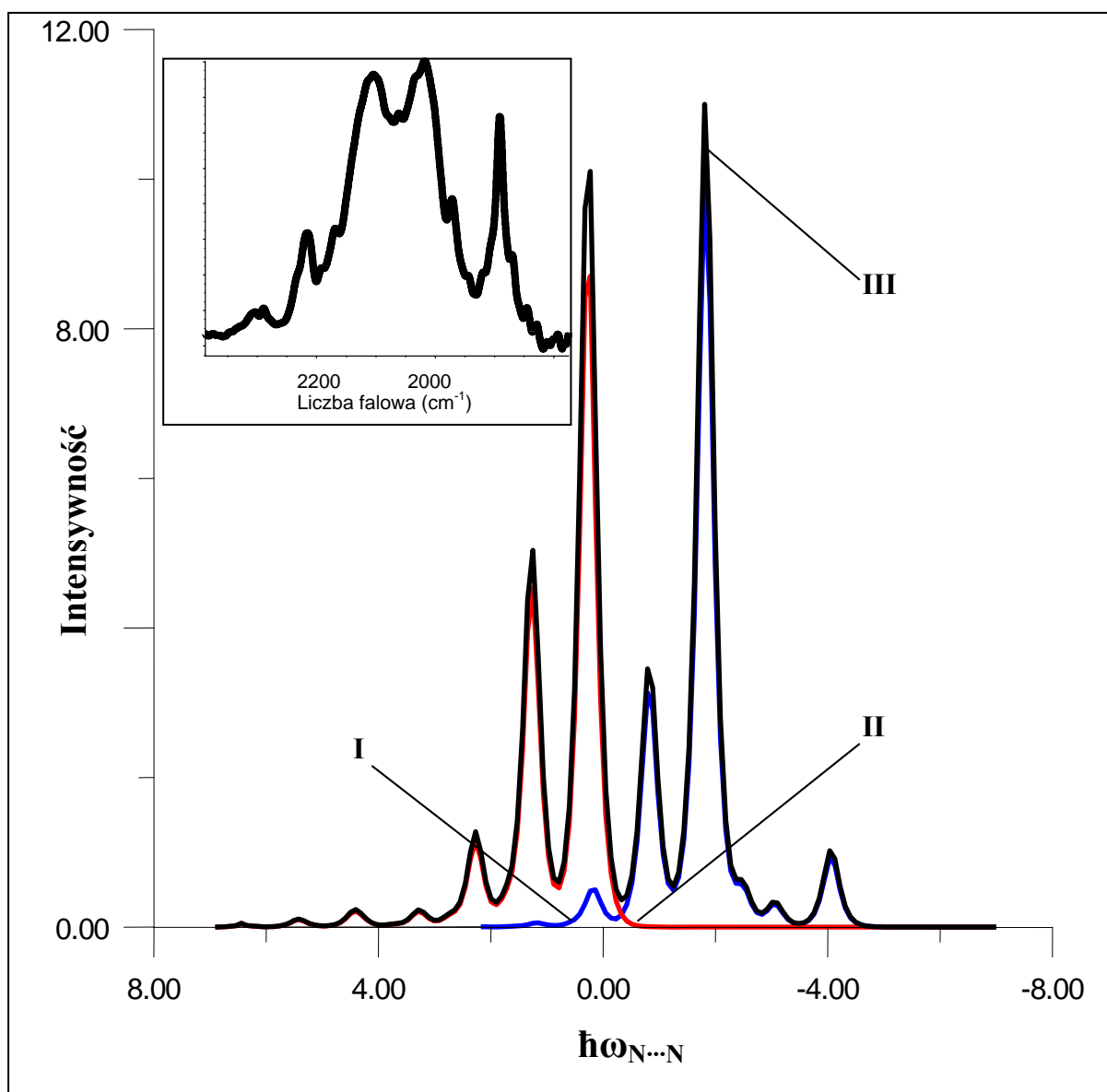
**Rys. 7.18b.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 2-metyloimidazolu, D12<sub>3</sub>45, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Widma zmierzone dla ściany krystalograficznej *ac* przy orientacji wektora *E* równoległej do osi krystalicznej *c*.



**Rys. 7.19.** Numeryczna reprodukcja kształtu konturu pasma  $\nu_{N-H}$  niskotemperaturowego widma kryształu 2-metyloimidazolu H12<sub>3</sub>45 (ściana krystalograficzna *bc*), w ujęciu teorii silnego sprzężenia, dla przybliżenia liniowego dimeru wiązań wodorowych:

- (I) Pasma „*plus*”, odtwarzające długofalową gałąź pasma  $\nu_{N-H}$ , odpowiadające za przejścia dozwolone w liniowym dimerze;
- (II) Pasma „*minus*”, odtwarzające krótkofalową gałąź pasma  $\nu_{N-H}$ , odpowiadające za przejścia zabronione w liniowym dimerze;
- (III) Superpozycja pasm „*plus*” i „*minus*”.

Parametry sprzężenia:  $b_H = 1.4$ ,  $C_0 = 1.8$ ,  $C_1 = -0.2$ ,  $F^+ = 1.0$ ,  $F^- = 0.8$ ,  $\Omega_{N...N} = 100\text{cm}^{-1}$ .  
 Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań  $\nu_{N...N}$  wiązania wodorowego.  
 Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.  
 Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w górnej części rysunku.



**Rys. 7.20.** Numeryczna reprodukcja kształtu konturu pasma  $\nu_{N-D}$  niskotemperaturowego widma kryształu 2-metyloimidazolu D12<sub>3</sub>45 (ściana krystalograficzna  $bc$ ), w ujęciu teorii *silnego sprzężenia*, dla przybliżenia liniowego dimeru wiązań wodorowych:

- (I) Pasmo „*plus*”, odtwarzające długofalową gałąź pasma  $\nu_{N-D}$ , odpowiadające za przejścia dozwolone w liniowym dimerze;
- (II) Pasmo „*minus*”, odtwarzające krótkofalową gałąź pasma  $\nu_{N-D}$ , odpowiadające za przejścia zabronione w liniowym dimerze;
- (III) Superpozycja pasm „*plus*” i „*minus*”.

Parametry sprzężenia:  $b_D = 0.9$ ,  $C_0 = 1.3$ ,  $C_1 = -0.1$ ,  $F^+ = 1.0$ ,  $F^- = 1.0$ ,  $\Omega_{N...N} = 100\text{cm}^{-1}$ .  
 Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań  $\nu_{N...N}$  wiązania wodorowego.  
 Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.  
 Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w górnej części rysunku.

## ROZDZIAŁ 8

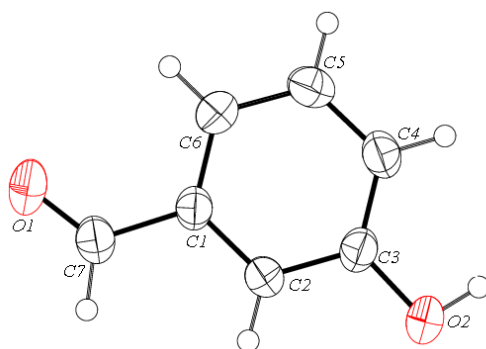
### 3-HYDROKSYBENZALDEHYD I 4-HYDROKSYBENZALDEHYD

Kolejnymi przebadanymi układami o łańcuchowym rozkładzie wiązań wodorowych były 3-hydroksybenzaldehyd i 4-hydroksybenzaldehyd. Kryształy omawianych związków charakteryzują się zbliżoną strukturą molekularną oraz sposobem asocjacji molekuł, przy czym różnią się znacznie symetrią przestrzenną. Ten fakt może być przyczyną istotnych różnic w własnościach spektralnych obydwu układów, w tym rozkładu intensywności w porównywanych pasmach, czy też efektach dichroizmu liniowego charakteryzujących widma obydwu kryształów. Aby przekonać się, czy analizowane układy łańcuchowe wiązań wodorowych zachowują się spektralnie podobnie i generują widma o charakterystycznej, dla układów łańcuchowych, strukturze subtelnej i własnościach polaryzacyjnych, czy też różnią się istotnie pod względem tych własności, należy przeanalizować wyniki badań spolaryzowanych widm podczerwonych kryształów obydwu dyskutowanych układów molekularnych.

#### 8.1. STRUKTURA KRYSTALOGRAFICZNA 3-HYDROKSYBENZALDEHYDU (3-HBA)

Badania struktury krystalicznej 3-hydroksybenzaldehydu były przeprowadzone metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w 293K oraz analizowane metodami teoretycznymi *ab initio* w 2000 roku przez *Paixão* i wsp.[[347](#)].

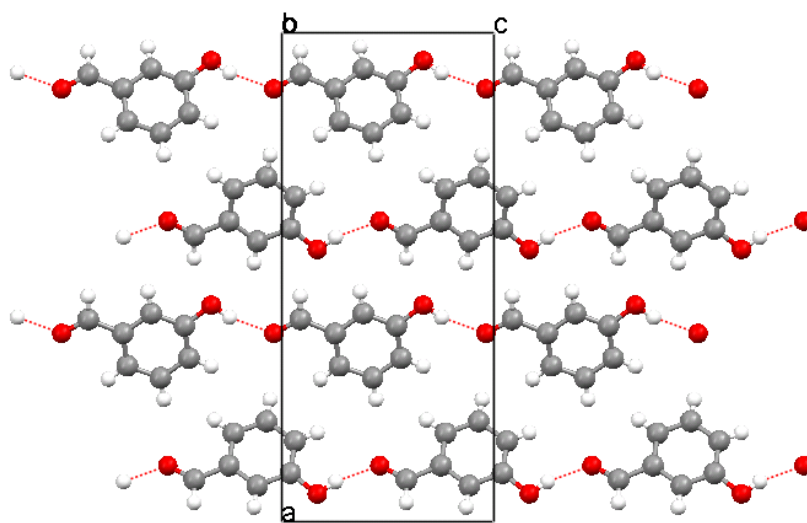
3-hydroksybenzaldehyd (3-HBA) jest białą substancją stałą o temperaturze topnienia 100-103 °C. Molekuła 3-HBA składa się z pierścienia benzenowego oraz dwóch grup funkcyjnych: hydroksylowej i aldehydowej. Budowę molekuły 3-HBA przedstawiono na **Rys. 8.1**.



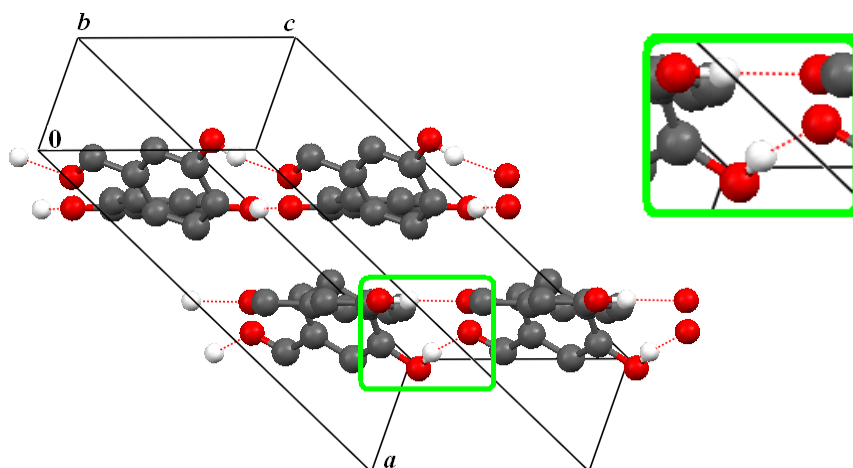
**Rys. 8.1.** Molekuła 3-hydroksybenzaldehydu. Atomy zaznaczono elipsami drgań termicznych z prawdopodobieństwem 50%; atomy tlenu zaznaczono kolorem czerwonym.

Kryształ 3-HBA należy do układu ortorombowego i grupy przestrzennej  $Pna2_1 = C_{2v}^9$ . Parametry sieciowe komórki elementarnej kryształu wynoszą odpowiednio:  $a = 18.858 (7) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.864 (1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.190 (7) \text{ \AA}$ . Kąty zawarte pomiędzy osiami krystalograficznymi są wszystkie równe i wynoszą po  $90^\circ$ . W komórce elementarnej znajdują się cztery nierównocenne molekuly ( $Z = 4$ ), zaś objętość komórki elementarnej jest równa  $596.8 (6) \text{ \AA}^3$ .

Molekuły są połączone poprzez wiązania wodorowe  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  w zygzakowate łańcuchy, rozmieszczone równoległe do osi krystalicznej  $c$  – **Rys. 8.2** i **Rys. 8.3**.



**Rys. 8.2.** Projektcja sieci krystalicznej 3-HBA w płaszczyźnie  $ac$ , przedstawiająca łańcuchy wiązań wodorowych biegnące wzdłuż osi  $c$ .



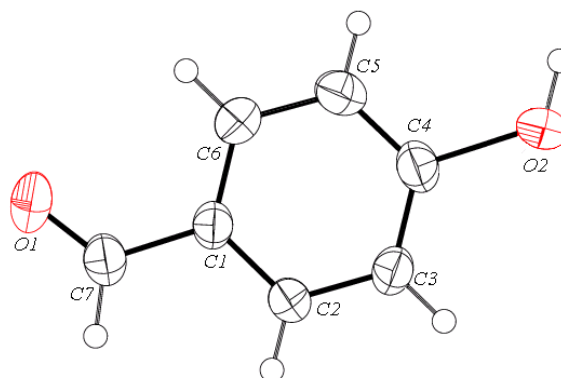
**Rys. 8.3.** Rzut komórki elementarnej 3-HBA przedstawiający rozmieszczenie łańcuchów wiązań wodorowych. Dla przejrzystości rysunku wszystkie atomy wodoru przyłączone do atomów węgla ominięto.

Odległości między atomem tlenu będącym protonodonorem a atomem tlenu, będącym protonoakceptorem oraz kąt donor-wodór-akceptor przedstawiają się następująco: O2–H2 0.89 Å, H···O 1.85 Å, O···O 2.719 Å oraz O–H···O 164 °.

Analizując rozmieszczenie łańcuchów wiązań wodorowych w komórce elementarnej 3-HBA można zauważyć, że leżące obok siebie dwa wiązania wodorowe należące do sąsiadujących łańcuchów wiązań wodorowych, generują lokalny dimer o quasi-równoległym ułożeniu wiązań wodorowych, który na **Rys. 8.3** zaznaczono kwadratem. W pojedynczej komórce elementarnej można wyróżnić dwa takie dimery. Obydwa wiązania wodorowe każdego dimeru są położone względem siebie quasi-równolegle i w tym samym kierunku.

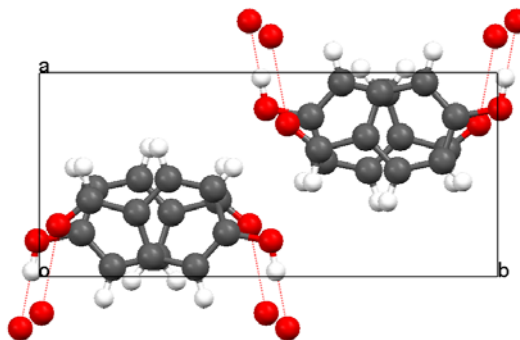
## 8.2. STRUKTURA KRYSTALOGRAFICZNA 4-HYDROKSYBENZALDEHYDU (4-HBA)

Kolejnym układem modelowym o łańcuchowym rozkładzie wiązań wodorowych poddanym analizie spektralnej jest 4-hydroksybenzaldehyd. Struktura krystaliczna 4-hydroksybenzaldehydu (4-HBA) została po raz pierwszy określona metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, a następnie opublikowana w 1977 roku przez *Iwasaki* [348]. W roku 2008 ponownie wyznaczono, z większą dokładnością, i opublikowano strukturę krystaliczną *p*-hydroksybenzaldehydu [349]. Budowę molekuły 4-HBA w kryształach przedstawiono na **Rys. 8.4**.



**Rys. 8.4.** Molekuła 4-hydroksybenzaldehydu w kryształach. Atomy zaznaczono elipsami drgań termicznych z prawdopodobieństwem 50%; atomy tlenu zaznaczono kolorem czerwonym.

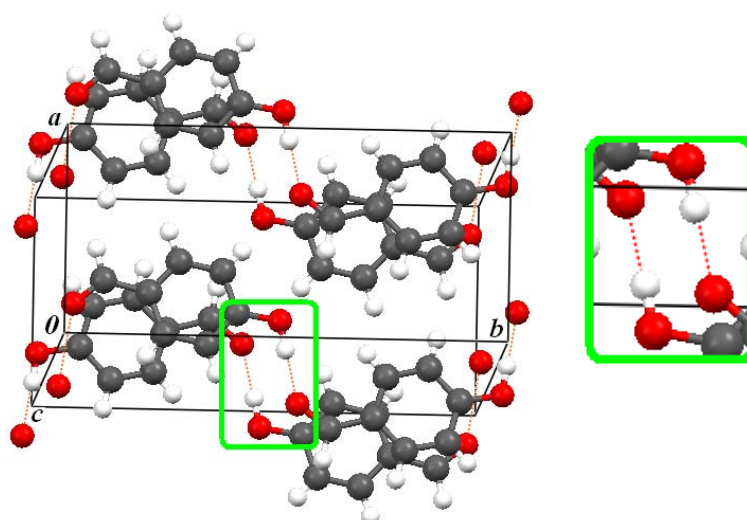
Kryształ 4-HBA jest biały a jego temperatura topnienia wynosi 112-116 °C. Rozważany związek krystalizuje w układzie jednoskośnym i grupie symetrii przestrzennej  $P2_1/c$ . Parametry sieciowe komórki elementarnej kryształu mają następujące wartości:  $a = 6.453(5)$  Å,  $b = 13.810(8)$  Å,  $c = 7.044(6)$  Å, natomiast kąty między osiami krystalograficznymi wynoszą odpowiednio:  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  i  $\beta = 107.94(9)^\circ$ . Objętość komórki elementarnej to 597.2 Å<sup>3</sup>. W komórce elementarnej znajdują się cztery molekuly ( $Z = 4$ ), które łącząc się ze sobą wiązaniami wodorowymi O–H $\cdots$ O, tworzą łańcuchy w postaci zygzaków, układające się w przybliżeniu wzdłuż osi krystalograficznej  $a$  (**Rys. 8.5**).



**Rys. 8.5.** Upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej 4-HBA: projekcja sieci wzdłuż osi krystalograficznej  $c$ .

Odległości między atomem tlenu będącym donorem protonu, a atomem tlenu będącym akceptorem protonu, oraz kąt donor-wodór-akceptor wynoszą: O2–H2 0.933 Å, H $\cdots$ O 1.751 Å, O $\cdots$ O 2.684(3) Å oraz O–H $\cdots$ O 177 °.

W komórce elementarnej kryształu 4-HBA łańcuchy wiązań wodorowych tworzą dwie warstwy, ułożone równolegle do płaszczyzny  $ab$  kryształu (**Rys. 8.6**).



**Rys. 8.6.** Rzut komórki elementarnej 4-hydroksybenzaldehydu przedstawiający rozmieszczenie łańcuchów wiązań wodorowych.

Podobnie jak to miało miejsce w przypadku 3-hydroksybenzaldehydu, w sieci 4-hydroksybenzaldehydu również obecne są łańcuchy wiązań wodorowych. Aczkolwiek w odróżnieniu od izomeru *meta*, w izomerze *para* łańcuchy wiązań wodorowych biegną w przeciwnych kierunkach. W rezultacie łańcuchy wiązań wodorowych są rozmieszczone w komórce elementarnej w taki sposób, że dwa sąsiadujące ze sobą wiązania wodorowe należące do przeciwnych łańcuchów są ze sobą związane poprzez środek symetrii i tworzą lokalny dimer o quasi-antyrównoległym ułożeniu wiązań wodorowych, który na **Rys. 8.6** oznaczono kwadratem.

A zatem, czy odmienne rozmieszczenie wiązań wodorowych, w sieciach krystalicznych 3-HBA i 4-HBA, może w sposób istotny wpływać na ich obserwowane własności spektralne? Czy mechanizm generacji widm podczerwonych uzależniony jest od sposobu rozmieszczenia wiązań wodorowych pomiędzy jednostkami monomerycznymi: quasi-równoległe bądź quasi-antyrównoległe? Aby uzyskać odpowiedzi na postawione pytania należy przeanalizować uzyskane wyniki badań spektralnych dla omawianych układów.



### 8.3. WYNIKI POMIARÓW WIDM PODCZERWONYCH KRYSZTAŁÓW 3-HBA I 4-HBA

#### 8.3.1. Badania wstępne

Widma w podczerwieni polikrystalicznych próbek 3-HBA i 4-HBA, mierzone techniką pastylek KBr, w temperaturze pokojowej jak i temperaturze ciekłego azotu, w zakresie częstości drgań rozciągających  $\nu_{O-H}$ , przedstawiono na **Rys. 8.7, 8.8**. Na rysunkach tych naniesiono również widma Ramana, które umożliwiły identyfikację na tle konturów pasm  $\nu_{O-H}$  wiązania wodorowego, linii pochodzących od drgań rozciągających wiązania C–H.

Na **Rys. 8.9 i 8.10** zaprezentowano widma próbek rozcieńczonych izotopowo deuterem, w zakresie częstości protonowych i deutronowych drgań rozciągających,  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , zmierzone w identycznych warunkach eksperymentalnych jak dla związków czystych izotopowo.

#### 8.3.2. Pomiary spolaryzowanych widm monokryształów 3HBA i 4-HBA

Kolejny etap badań spektralnych obejmował pomiary spolaryzowanych widm monokryształów 3-HBA i 4-HBA czystych izotopowo oraz po częściowej wymianie izotopowej H/D w ich wiązaniach wodorowych, w szerokim zakresie temperatur przy użyciu światła spolaryzowanego.

Spolaryzowane widma monokryształów 3-HBA, zmierzone w temperaturze pokojowej w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ , dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków wektora pola elektrycznego promieniowania podczerwonego  $E$ , dla ściany krystalograficznej  $ac$ , zostały przedstawione na **Rys. 8.11a**, a dla ściany  $bc$  na **Rys. 8.11b**. Efekty dichroizmu liniowego w widmach monokryształów 4-HBA, zmierzone w temperaturze pokojowej, przedstawiono na **Rys. 8.12a** (ściana krystalograficzna  $bc$ ) i **Rys. 8.12b** (ściana krystalograficzna  $ab$ ).

Na **Rys. 8.13a,b i Rys. 8.14a,b** zaprezentowano spolaryzowane widma tych samych monokrystalicznych próbek 3-HBA i 4-HBA zmierzone w analogicznym zakresie spektralnym, w temperaturze ciekłego azotu.

Widma spolaryzowane monokryształów 3-HBA i 4-HBA, po częściowej wymianie izotopowej H/D w obrębie ich mostków wodorowych, w zakresie częstości pasm *szczątkowych*  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , w temperaturze pokojowej pokazano na **Rys. 8.15a,b i 8.16a,b**.

Niskotemperaturowe (77K), spolaryzowane widma w podczerwieni analizowanych monokryształów obydwu związków po częściowej wymianie izotopowej H/D, zaprezentowano na **Rys. 8.17a, b i 8.18a,b**.

Widma w podczerwieni przedstawiające wpływ zmian temperatury na strukturę subtelnej pasm  $\nu_{O-H}$  obydwu rozwijanych ścian krystalograficznych czystych izotopowo kryształów 3-HBA i 4-HBA przedstawiono kolejno na **Rys. 8.19a,b i 8.20a,b**.

Na **Rys. 8.21a,b i 8.22a,b** zaprezentowano wpływ zmian temperatury (w zakresie od 293K do 77K) na kształty *szczytkowych* pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  w widmach podczerwonych rozcieńczonych izotopowo deuterem kryształów 3-HBA i 4-HBA.

## 8.4. DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ WIDM W PODCZERWIENI KRYSZTAŁÓW 3 I 4-HBA

### 8.4.1. Rozważania wstępne

Widma polikrystalicznych próbek obydwu substancji, zarówno czystych jak i rozcieńczonych izotopowo, charakteryzują się bardzo podobnymi strukturami subtelnymi oraz rozkładem intensywności składowych pasm zmierzonych w zakresie protonowych i deutronowych drgań rozciągających. Przy wspólnej łańcuchowej strukturze obydwu sieci i jednocześnie odmiennych symetriach przestrzennych obydwu układów krystalicznych może to być uważane za efekt niezrozumiały i dlatego warty szczegółowej analizy.

### 8.4.2. Efekty dichroizmu liniowego w pasmach $\nu_{O-H}$

Widma monokrystalicznych próbek 3-HBA posiadają charakterystyczny układ linii widmowych tworzących strukturę dwugałęziową pasma  $\nu_{O-H}$ . Spolaryzowane widma dwóch różnych ścian krystalograficznych 3-HBA wykazują jakościowo podobny kształt pasma protonowych drgań rozciągających  $\nu_{O-H}$ , przy czym różnią się zauważalnie względnym stosunkiem intensywności gałęzi krótko- do długofalowej. Porównanie własności spektralnych gałęzi krótkofalowej dla obydwu ścian krystalograficznych pozwala zauważyć różnice w ich szerokości. W przypadku ściany *bc*, gałąź krótkofalowa jest bardziej intensywna i szersza, natomiast składowa krótkofalowa pasma  $\nu_{O-H}$  ściany *ac* charakteryzuje się mniejszą szerokością. Ten efekt może być związany z wpływem na widma wibracyjnych

oddziaływań ekscytonowych, zachodzących pomiędzy translacyjnie nierównocennymi wiązaniami wodorowymi w każdej komórce elementarnej w sieci kryształu.

W spolaryzowanych widmach krystalicznych w podczerwieni podstawowy efekt dichroizmu liniowego związany jest z orientacją wektora pola elektrycznego promieniowania podczerwonego  $E$  względem przestrzennie zorientowanych łańcuchów w sieci. Nazwijmy go efektem polaryzacyjnym „*pierwszego rodzaju*”. W przypadku rozpatrywanych układów najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma kryształu rejestruje się przy polaryzacji wektora elektrycznego  $E$  wiązki światła równoległej do osi krystalicznej  $c$  (3-HBA) lub  $b$  (4-HBA), tj. osi, wzdłuż której leżą łańcuchy wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. Znacznie słabsze komponenty mierzone są natomiast dla orientacji wektora  $E$  prostopadłej do tego kierunku, czyli w przypadku kryształu 3-HBA: dla ściany  $bc$  wzdłuż osi  $b$ , dla ściany  $ac$  wzdłuż osi  $a$ ; w przypadku 4-HBA dla ściany  $bc$  wzdłuż osi  $c$ , dla ściany  $ab$  wzdłuż osi  $a$ .

Z porównania efektów dichroizmu liniowego dwóch gałęzi spektralnych pasma  $\nu_{O-H}$  wynika, że w całym zakresie częstości omawianego pasma kierunek wektora momentu przejścia jest prawie stały. Różnica w szerokości gałęzi krótkofalowej dwóch ścian krystalograficznych 3-HBA dowodzi, że słabe wibracyjne sprzężenia ekscytonowe [274,275] obejmują wszystkie cztery wiązania wodorowe z dwóch translacyjnie nierównocennych łańcuchów przechodzących przez komórkę elementarną.

W przypadku kryształu 4-HBA obserwuje się jakościowo podobne efekty spektralne, tzn. gałąź krótkofalowa pasma  $\nu_{O-H}$  jest bardziej intensywna od gałęzi niższej częstości. Widma obydwu ścian krystalograficznych wyraźnie różnią się szerokością gałęzi krótkofalowej pasma  $\nu_{O-H}$ . A zatem o własnościach spektralnych może decydować dalece podobny mechanizm sprzężenia ekscytonowego do tego, jaki istnieje w kryształach 3-HBA.

Porównując spolaryzowane widma wiązań wodorowych monokryształów 3-HBA i 4-HBA, zmierzone w zakresie częstości  $\nu_{O-H}$ , można zauważyć ich daleko idące podobieństwo. W widmach obydwu izomerów hydroksybenzaldehydu, przy zmianie kierunku polaryzacji wiązki światła  $E$  dostrzec można niemal idealną proporcjonalność w zmianie rozkładu intensywności polaryzacyjnych pasm składowych  $\nu_{O-H}$ .

W tym miejscu warto dodać, że obniżenie temperatury z 293K do 77K nie zmienia istotny sposób własności polaryzacyjnych widm kryształów w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ .

Opisane efekty dichroizmu liniowego „*drugiego rodzaju*” obserwowane w widmach badanych kryształów są zaskakujące zważywszy na to, że cząsteczki 3-HBA i 4-HBA tworzą wodorowo związane łańcuchy w sieci krystalicznej. W wyniku wibracyjnych oddziaływań

ekscytonowych zachodzących pomiędzy wiązaniami wodorowymi, ułożonymi w łańcuch w kształcie *zygzaka*, w zależności od orientacji wektora  $E$  wzdłuż łańcucha, równoległej czy też prostopadłej do niego, uzyskane widma analizowanych ścian krystalograficznych powinny silnie różnić się stosunkiem intensywności gałęzi pasma  $\nu_{O-H}$  krótko- do długofalowej. Tego rodzaju efekty polaryzacyjne powinny różnicować własności skrajnych gałęzi pasma. Brak wyżej opisanych efektów dichroizmu, w spolaryzowanych widmach kryształów 3-HBA i 4-HBA, wymaga przedstawienia przekonującego wyjaśnienia.

#### 8.4.3. Efekty dichroizmu liniowego w pasmach $\nu_{O-D}$

Pasma  $\nu_{O-D}$  w widmach monokrystalicznych próbek 3-HBA i 4-HBA wykazują względnie prostą strukturę subtelną na którą składają się dwie stosunkowo wąskie gałęzie, których częstotliwości związane są z odpowiednimi gałęziami pasma *szczątkowego*  $\nu_{O-H}$  poprzez relację  $\sqrt{2}$ . Opisany efekt izotopowy H/D wiąże się ze zmianą masy zredukowanej drgania wysokiej częstotliwości,  $\nu_{O-D}$  w stosunku do zredukowanej masy dla  $\nu_{O-H}$ .

Analizując spolaryzowane widma rozcieńczonych izotopowo próbek 3-HBA można zauważyć, że pasmo  $\nu_{O-D}$  ściany *bc* charakteryzuje się większą szerokością w porównaniu z pasmem  $\nu_{O-D}$  ściany *ac*. Jest to najprawdopodobniej przejaw wpływu na widma kryształu, oddziaływań ekscytonowych (tj. efektów *rozszczepienia Davydowa*) zachodzących pomiędzy wiązaniami deuteronowymi.

Jakościowo podobne efekty spektralne są rejestrowane dla pasma  $\nu_{O-D}$  i pasma *szczątkowego*  $\nu_{O-H}$  w spolaryzowanych widmach kryształów 4-HBA.

Podobnie jak pasmo  $\nu_{O-H}$ , pasma  $\nu_{O-D}$  wykazują zbliżone własności polaryzacyjne w całym zakresie swoich częstotliwości w widmach kryształów obydwu układów molekularnych, wyrażające się wzajemną proporcjonalnością w rozkładzie intensywności, spolaryzowanych pasm składowych  $\nu_{O-D}$ .

#### 8.4.4. Efekty temperaturowe w pasmach $\nu_{O-H}$ i $\nu_{O-D}$

Spektralnym efektem wpływu zmian temperatury na strukturę subtelną pasm czystych i *szczątkowych*  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  widm próbek monokrystalicznych 3-HBA i 4-HBA jest wzrost intensywności całego pasma  $\nu_{O-H}$  oraz pasma  $\nu_{O-D}$ . Należy zauważyć, że wzrost ten nie jest w pełni proporcjonalny, ponieważ intensywność gałęzi krótkofalowej rośnie znacznie silniej od intensywności gałęzi długofalowej. Ponadto obniżeniu temperatury towarzyszy

przesunięcie obydwu gałęzi pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  w dwa przeciwstawne kierunki, tj. gałąź o wyższej częstotliwości przesuwa się znacząco w stronę niższych częstotliwości, podczas gdy gałąź o niższej częstotliwości przesuwa się w stronę wyższych częstotliwości. Wraz ze zmianą temperatury następuje również typowe wyostrzenie linii spektralnych w całym zakresie widmowym. Jakościowo podobne efekty temperaturowe są obserwowane w widmach podczerwonych polikrystalicznych próbek 3-HBA i 4-HBA w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  (Rys. 8.19a,b-8.22a,b).

#### 8.4.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów 3-HBA i 4-HBA

Wymiana izotopowa H/D w grupie hydroksylowej nie wpływa w istotny sposób na ewolucję kształtu i rozkładu intensywności konturu pasm *szczątkowych*  $\nu_{O-H}$ . Porównując własności spektralne widm w podczerwieni, w przypadku każdej ze ścian krystalograficznych kryształów 3-HBA i 4-HBA czystych izotopowo, z widmami kryształów o wysokim stopniu wymiany protonów na deuterony w mostkach wodorowych, można zauważyć, że rozcieńczeniu izotopowemu towarzyszy daleko idąca niezmiennosc obserwowanych własności spektralnych. Nawet dla wysokiego stężenia deuteronów w próbkach, podstawowe własności polaryzacyjne i temperaturowe gałęzi pasm *szczątkowych*  $\nu_{O-H}$  praktycznie nie ulegają zmianie, w stosunku do analogicznych własności pasma  $\nu_{O-H}$ , zmierzonych dla kryształów czystych izotopowo. Wraz ze wzrostem stopnia wymiany izotopowej H/D następuje pełne upodabnianie się do siebie konturów pasm *szczątkowych*  $\nu_{O-H}$ , w widmach obydwu ścian krystalograficznych każdego, indywidualnego układu molekularnego 3-HBA i 4-HBA, które stają się nierozróżnialne. Ten efekt może wynikać z faktu zaniku w tych warunkach niektórych oddziaływań ekscytonowych w kryształach.

Brak znaczących zmian w kształcie konturów badanych pasm, w warunkach rozcieńczenia izotopowego, jak również dalece idące podobieństwo obserwowanych efektów polaryzacyjnych i temperaturowych pasm *szczątkowych*  $\nu_{O-H}$ , w porównaniu z analogicznymi własnościami pasm związków czystych izotopowo, świadczą o obecności *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* pomiędzy blisko siebie położonymi wiązaniami wodorowymi zawierającymi identyczne izotopy wodoru. W kryształach 3-HBA i 4-HBA działają więc specyficzne siły wzajemnego „przyciągania” pomiędzy identycznymi izotopami wodoru, prowadzące do grupowania się jednakowych izotopów obok siebie w układach wiązań wodorowych w sieci krystalicznej z utworzeniem specyficznych *domen* [110,180,303].

## 8.5. OBLICZENIA MODELOWE KSZTAŁTÓW PASM $\nu_{O-H}$ I $\nu_{O-D}$ KRYSZTAŁÓW 4-HBA

Ilościową analizę widm badanych kryształów rozpoczęto od przypadku kryształów 4-HBA. Obliczenia modelowe mające na celu odtworzenie kształtów konturów pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, obserwowanych w widmach podczerwonych monokryształów 4-HBA, zostały przeprowadzone w ramach teorii *silnego sprzężenia* [157,241,273]. Obliczenia te pozwoliły określić charakter widm podczerwonych rozważanego układu molekularnego. W oparciu o uzyskane wyniki obliczeń modelowych zidentyfikowane zostały pary wiązań wodorowych w komórce elementarnej, najsilniej oddziałujące ekscytonowo, a więc w największym stopniu decydujące o własnościach widm podczerwonych, wiązania wodorowego i deuterowego, w monokryształach 4-HBA.

### 8.5.1. Model liniowego dimeru wiązań wodorowych

Wstępna analiza danych krystalograficznych dla molekuly 4-HBA oparta o kryteria geometrii sieci sugeruje, że podstawową jednostką strukturalną w kryształach rozważanego związku, odpowiedzialną za generowanie jego widm w podczerwieni, powinien być liniowy dimer wiązań wodorowych z wiązaniami wodorowymi połączonym jak „*głowa do ogona*”. W takim podejściu pasmo  $\nu_{O-H}$  jak i pasmo  $\nu_{O-D}$  rozważane może być jako superpozycja dwóch składowych pasm, przy czym każde z nich jest innego pochodzenia. Przy założeniu modelu *silnego sprzężenia* [157,241,273] dla takiego liniowego dimeru wiązań wodorowych gałąź krótkofalową każdego z pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  wiąże się z niepełnosymetrycznym drganiem protonu (w *przeciw-fazie*), a gałąź długofalową z protonowym drganiem pełnosymetrycznym (w *fazie*). Należy zauważyć, że gałąź długofalową w widmie układu łańcuchowego generuje przejście dipolowo dozwolone, natomiast gałąź krótkofalowa powinna być zabroniona dla idealnie osiowej symetrii dimeru i mało intensywna przy odstępstwie od tej symetrii.

Obydwa przejścia wibracyjne uczestniczące w generacji struktury pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , powinny silnie różnić się kierunkami polaryzacji wektorów wibracyjnych momentów przejścia, tzn. obydwie kierunki powinny być wzajemnie prostopadłe. W widmach w podczerwieni monokryształów 4-HBA można zauważyć brak spodziewanych efektów dichroizmu liniowego, w związku z czym przyjęty model liniowego dimeru wiązań wodorowych nie jest adekwatny do odtworzenia struktury subtelnej i wytłumaczenia własności polaryzacyjnych pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających,  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ .

Analiza struktury subtelnej oraz właściwości polaryzacyjnych pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, obserwowanych w widmach podczerwonych kryształów 4-HBA, pozwala natomiast zauważyć daleko idące podobieństwo otrzymanych widm kryształów 4-HBA do widm typowych centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych [166,167,173,174]. Ten fakt wskazuje, że odtworzenie struktury subtelnej pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  wymaga przyjęcia, innego niż dimer liniowy, modelowego układu wiązań wodorowych jako nośnika własności spektralnych kryształu.

### 8.5.2. Dimer o *bocznym*, antyrównoległym ułożeniu wiązań wodorowych

Kolejne podejście opiera się na założeniu, że jednostką strukturalną sieci krystalicznej będącą nośnikiem podstawowych własności spektralnych kryształu jest centrosymetryczny układ dwóch wiązań wodorowych, o *bocznym* ułożeniu tych wiązań (typu „*side-to-side*”). W takim dimerowym układzie każde z wiązań wodorowych należy do innego łańcucha zasocjowanych molekuł. W tym przypadku każde z pasm,  $\nu_{O-H}$  jak i  $\nu_{O-D}$ , jest traktowane jako superpozycja dwóch składowych pasm o różnym pochodzeniu, przy czym każde generuje odrębną gałąź spektralną. Gałąź leżąca przy wyższych częstościach powstaje dzięki wzbudzeniu drgań niepełnosymetrycznym, co jest związane z przejściami do stanu o symetrii  $A_u$ . Z kolei gałąź leżąca przy niższych częstościach związana jest z pełnosymetrycznym ruchem protonów w cyklicznym centrosymetrycznym dimerze. Odpowiada ona zabronionym regułami symetrii przejściom do stanu wzbudzonego  $A_g$ . Przejście to zostaje uaktywnione dzięki wibronowemu sprzężeniu protonowych drgań rozciągających z ruchami elektronów w mostkach wodorowych dimeru. Mechanizm promocji zabronionego przejścia wywodzi się z „*odwróconego*” mechanizmu *Herzberga-Tellera* [243], oryginalnie znanego w spektroskopii elektronowej węglowodorów aromatycznych w nadfiolecie i świetle widzialnym. Dzięki temu, że w opisanym mechanizmie promocji, przejście zabronione „*pożycza*” intensywność od przejścia dozwolonego, obydwie gałęzie widma cechują się identycznymi własnościami polaryzacyjnymi [252].

Na **Rys. 8.23** i **Rys. 8.24** przedstawiono wyniki obliczeń modelowych wykonanych w ramach teorii *silnego sprzężenia*, odtwarzających kształty konturów pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  w widmach podczerwonych monokrystalicznych próbek 4-HBA. Parametry sprzężenia dla konturu pasma  $\nu_{O-H}$  mają następujące wartości:  $b_H = 1.6$ ,  $C_0 = 1.5$ ,  $C_1 = -0.4$ ,  $F^+ = 1.0$ ,  $F^- = 0.5$ ,  $\Omega_{O...O} = 100 \text{ cm}^{-1}$ , gdzie parametr  $\Omega_{O...O}$  oznacza częstość drgania rozciągającego

mostek wodorowy O...O, podczas gdy kontur pasma  $\nu_{O-D}$  4-HBA odtworzono przy użyciu następujących parametrów sprzężenia:  $b_D = 0.3$ ,  $C_0 = 0.6$ ,  $C_1 = -0.2$ ,  $F^+ = 1.0$ ,  $F^- = 0.1$ ,  $\Omega_{O...O} = 100 \text{ cm}^{-1}$ .

Na podstawie obliczeń modelowych można zauważyć, że krótkofalowa gałąź pasma protonowych drgań rozciągających ma większą intensywność integralną w porównaniu z długofalową częścią omawianego pasma. Mniej intensywna gałąź niskoenergetyczna, pojawiająca się na widmie dzięki wibronowemu mechanizmowi promocji przejścia zabronionego, składa się z regularnej progresji niskiej częstości, jakościowo przypominając progresję *Francka-Condon* typową dla widm elektronowych. Obydwie składowe pasm *szczątkowych*  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  charakteryzują się identycznymi kierunkami wektora wibracyjnego momentu przejścia, niejako „pożyczając” intensywność z dozwolonego przejścia w centrosymetrycznych dimerach wiązań wodorowych [252].

## 8.6. OBLICZENIA MODELOWE KSZTAŁTÓW PASM $\nu_{O-H}$ I $\nu_{O-D}$ KRYSTAŁÓW 3-HBA

Widma kryształów 3-HBA, o własnościach spektralnych zadziwiająco podobnych do własności analizowanych widm kryształów 4-HBA, także można ilościowo zinterpretować w ramach teorii *silnego sprzężenia* [157,241,273], w przybliżeniu dimeru wiązań wodorowych, o *bocznym* ułożeniu jednostek monomerycznych dla symetrii lokalnej  $C_{2v}$  dimeru. Ten fakt pozostaje w konflikcie z quasi-równoległym ułożeniem wiązań wodorowych w dimerach 3-HBA a także odróżnia kryształy 3-HBA od kryształów 4-HBA. Wartość parametrów sprzężenia, użytych do ilościowego odtworzenia pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , jest niemal identyczna z tymi, które reprodukują widma kryształów 4-HBA. Jednakże dla symetrii lokalnej  $C_{2v}$  modelowego dimeru wiązań wodorowych, dwie składowe przejścia tworzące kontur pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  nieco różnią się własnościami polaryzacyjnymi, na skutek odstępstwa od idealnej równoległości w ułożeniu wiązań wodorowych w sieci krystalicznej.

## 8.7. DLACZEGO WIDMA W PODCZERWIENI KRYSTAŁÓW 3-HBA I 4-HBA SĄ PRAWIE IDENTYCZNE?

Dalece podobne kształty odpowiadających sobie pasm  $\nu_{O-H}$  w widmach kryształów 3-HBA i 4-HBA nie są czymś przypadkowym. Wynika to z pewnych ogólnych prawidłowości, będących implikacją reguł symetrii i doskonale wkomponowują się w system nowo odkrytych mechanizmów rządzących własnościami spektralnymi w podczerwieni

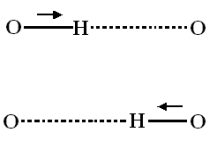
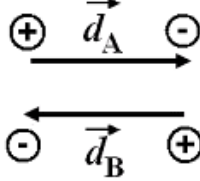
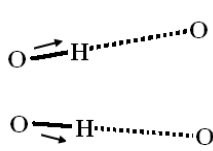
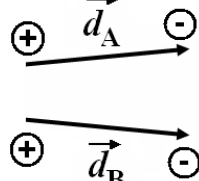
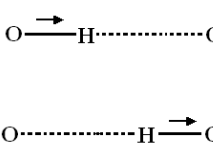
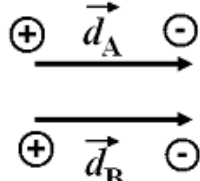
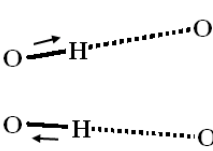
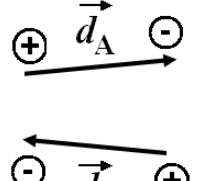


kryształów wodorowo związanych. W tym celu rozpatrzmy wpływ struktury geometrycznej dwóch różnych modelowych układów dimerowych wiązań wodorowych na ich widma wiązania wodorowego, zmierzone w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  w zakresie podczerwieni.

Obydwa dimery charakteryzują się *bocznym* względem siebie ułożeniem wiązań wodorowych, natomiast różnią się grupą symetrii punktowej. Pierwszy dimer ma założoną symetrię  $C_i$  drugi zaś ma symetrię  $C_{2v}$ . Dla każdego z dimerów rozważmy układ elektrycznych dipolowych momentów przejść " $\vec{d}$ ", dla drgań rozciągających wiązania O–H w poszczególnych ich mostkach wodorowych, w przypadku drgań normalnych, przynależnych do różnych reprezentacji grup punktowych  $C_i$  i  $C_{2v}$  (**Tabela 8.1**)

**Tabela 8.1.**

Rozkład wektorów vibracyjnych momentów przejść dla protonowych drgań rozciągających w dimerach wiązań wodorowych

Dimer o symetrii $C_i$ (4-HBA)			Dimer o symetrii $C_{2v}$ (3-HBA)		
forma drgania normalnego	symetria drgania normalnego	rozmieszczenie dipolowych momentów przejść	forma drgania normalnego	symetria drgania normalnego	rozmieszczenie dipolowych momentów przejść
	$A_g$			$A_1$	
	$A_u$			$B_2$	
Symbolami $\vec{d}_A$ i $\vec{d}_B$ oznaczono wektory momentów przejść.					
Znakami $\oplus$ i $\ominus$ oznaczono ładunki elektryczne na końcach dipoli.					

### 8.7.1. Model centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych

Dla opisu oddziaływań pomiędzy wektorami momentów przejść wybrano model *dipol-dipolowy*, który wyjaśnia kolejność poziomów energii w stanie wzbudzonym protonowych drgań w dimerze. Dla centrosymetrycznego dimeru o symetrii  $C_i$ , układ dipolowych momentów przejść dla drgania pełnosymetrycznego o symetrii  $A_g$ , odpowiada stanowi wzbudzonemu o niższej energii niż ma to miejsce w przypadku drgania niepełnosymetrycznego, o symetrii  $A_u$ . Wynika to z modelu oddziaływania kulombowskiego pomiędzy ładunkami na końcach dipoli elektrycznych momentów przejść (**Tabela 8.1**).

Przejście do stanu  $A_g$  w centrosymetrycznych dimerach, formalnie zabronione przez symetrię, może się uaktywnić w drodze działania mechanizmu wibronowego [252] generując w ten sposób mniej intensywną, długofalową gałąź pasma  $\nu_{O-H}$  w widmie podczerwonym dimeru. W ramach modelu *silnego sprzężenia* ta gałąź widmowa odtwarzana jest przez tzw. pasmo "*minus*". Dozwolone przejście do stanu drgań protonowych o symetrii  $A_u$  generuje gałąź krótkofalową pasma  $\nu_{O-H}$  w widmie podczerwonym modelowego układu dimerowego. W ramach modelu *silnego sprzężenia* ta gałąź widmowa odtwarzana jest przez tzw. pasmo "*plus*" [157,241,273].

### 8.7.2. Model dimeru wiązań wodorowych o symetrii $C_{2v}$

W ramach przybliżenia oddziaływań kulombowskich, dla dimeru o symetrii  $C_{2v}$ , o quasi-równoległym układzie mostków wodorowych, drganie pełnosymetryczne o symetrii  $A_1$ , rozciągające wiązania O–H, wiąże się z stanem wzbudzonym o wyższej energii niż ma to miejsce w przypadku drgania niepełnosymetrycznego symetrii  $B_2$ . Pokazuje to **Tabela 8.1**.

Dozwolone przejście do stanu drgań protonowych o symetrii  $A_1$ , generuje gałąź krótkofalową pasma  $\nu_{O-H}$ , w widmie podczerwonym modelowego układu dimerowego. W ramach modelu *silnego sprzężenia*, ta gałąź widmowa odtwarzana jest przez tzw. pasmo "*plus*" [157,241,273].

Przejście do stanu  $B_2$ , formalnie quasi-zabronione przez symetrię dla prawie równoległego ułożenia wiązań wodorowych w dimerze, może się dodatkowo uaktywnić w drodze działania mechanizmu wibronowego, generując w ten sposób mniej intensywną, długofalową gałąź pasma  $\nu_{O-H}$  w widmie podczerwonym dimeru. W ramach modelu *silnego sprzężenia* ta gałąź widmowa odtwarzana jest przez tzw. pasmo "*minus*" [157,241,273].

## 8.8. ŹRÓDŁO PODOBIEŃSTWA WIDM W PODCZERWIENI KRYSZTAŁÓW 3-HBA I 4-HBA

W przypadku obydwu porównywanych układów dimerowych, pasma "minus" mają identyczny charakterystyczny rozkład intensywności wyrażający się istnieniem dobrze wykształconej, regularnej progresji niskiej częstości tworzącej strukturę subtelą tej gałęzi widmowej, podczas gdy pasma "plus" dają bardziej zwarty, częściowo rozmyty kontur w bardziej krótkofalowej części widma wiązania wodorowego [157,241,273].

To, że pasmo "plus" odtwarza strukturę widma drgania niepełnosymetrycznego dla centrosymetrycznego dimeru oraz odtwarza również strukturę widma drgania pełnosymetrycznego w przypadku dimeru symetrii  $C_{2v}$ , wynika bezpośrednio z identycznego znaku parametru oddziaływania ekscytonowego, rządzącego odpowiadającymi sobie gałęziami porównywanych pasm. W każdym przypadku gałąź krótkofalowa pasma jest generowana przez przejście dozwolone, w ramach teorii *silnego sprzężenia*, odpowiadające pasmu "plus", wyliczanemu dla dodatniej wartości parametru oddziaływania ekscytonowego  $C_0$ . Gałąź długofalowa każdego z pasm, reprezentująca przejście zabronione lub quasi-zabronione, jest odtwarzana przy ujemnej wartości parametru  $C_0$  przez dimerowe pasmo „minus”.

Podobieństwo kształtów odpowiadających sobie pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , w widmach kryształów 3-HBA i 4-HBA, wiąże się bezpośrednio z układem dipolowych momentów przejść. Biegnąca wiązka promieniowania podczerwonego nie „widzi” wzajemnego ułożenia wiązań wodorowych w sieciach krystalicznych omawianych układów molekularnych a jedynie drgające dipolowe momenty przejść i ich wzajemną orientację. A zatem o mechanizmie generacji widm podczerwonych 3- i 4-HBA decyduje para, oddziałujących ze sobą, momentów przejść (niezależnie od sposobu ułożenia sąsiadujących wiązań wodorowych, quasi-równoległe czy quasi- antyrównoległe) [350].

## 8.9. MECHANIZM GENEROWANIA WIDM KRYSZTAŁÓW 3-HBA I 4-HBA

W spolaryzowanych widmach omawianych kryształów zamiast efektów oddziaływań ekscytonowych wynikających z symetrii przestrzennej sieci krystalicznej ( $Z = 4$ , łańcuchy wiązań wodorowych), widoczne są jedynie wpływy niektórych oddziaływań ekscytonowych w każdej komórce elementarnej. Brak efektów dichroizmu liniowego typowych dla układów łańcuchowych dowodzi tego, że tylko określone pary wiązań wodorowych z komórki elementarnej są objęte w oddziaływania ekscytonowe, wyznaczając własności spektralne

analizowanych układów molekularnych. Niezmiennosć kształtów i własności spektralnych pasm *szczątkowych*  $\nu_{\text{O-H}}$ , dla szerokiego zakresu stosunku ilościowego wodoru/deuteru, w próbkach rozcieńczonych izotopowo, dodatkowo świadczy o specyficznym, nielosowym rozkładzie protonów i deuterionów pomiędzy wiązaniami wodorowymi w sieci krystalicznej.

Generację spolaryzowanych widm monokrystalicznych próbek 3-HBA i 4-HBA można wytłumaczyć przy założeniu, że w przypadku obydwu kryształów, najsilniejsze są oddziaływania *boczne*, polegające na wzajemnym sprzężeniu ekscytonowym wiązań wodorowych należących do sąsiadujących łańcuchów zasocjowanych molekuł. To one determinują podstawowe własności spektralne kryształów 3-HBA i 4-HBA. W wyniku takiego *bocznego* sprzężenia wiązań wodorowych występują jedynie bardzo małe różnice we własnościach polaryzacyjnych pomiędzy skrajnymi gałęziami każdego z pasm,  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$ , które mają kształty typowe dla widm centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych lub deuterowych.

Te same pary wiązań wodorowych, które są najsilniej sprzężone ekscytonowo w sieci krystalicznej jednocześnie najefektywniej uczestniczą w *dynamicznych oddziaływaniach kooperatywnych*, odpowiedzialnych z kolei za procesy *samoorganizacji izotopowej* H/D [180,181,295,298,301,306].

Analiza ilościowa widm w podczerwieni rozważanych układów molekularnych pozwala wywnioskować, że dimery wiązań wodorowych o *bocznym* ułożeniu jednostek monomerycznych (niezależnie od ułożenia sąsiadujących wiązań wodorowych, quasi-równoległym czy quasi-anty-równoległym) czerpią swoją trwałość z *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*, których pierwotnym źródłem są sprzężenia wibronowe [110,303]. Omawiane dimery są na tyle trwałe, że są zdolne do przytrzymania obok siebie jednakowych izotopów wodoru w sprzężonych między sobą mostkach wodorowych, co prowadzi do efektów *samoorganizacji izotopowej* H/D w widmach kryształów rozcieńczonych izotopowo [110,303].

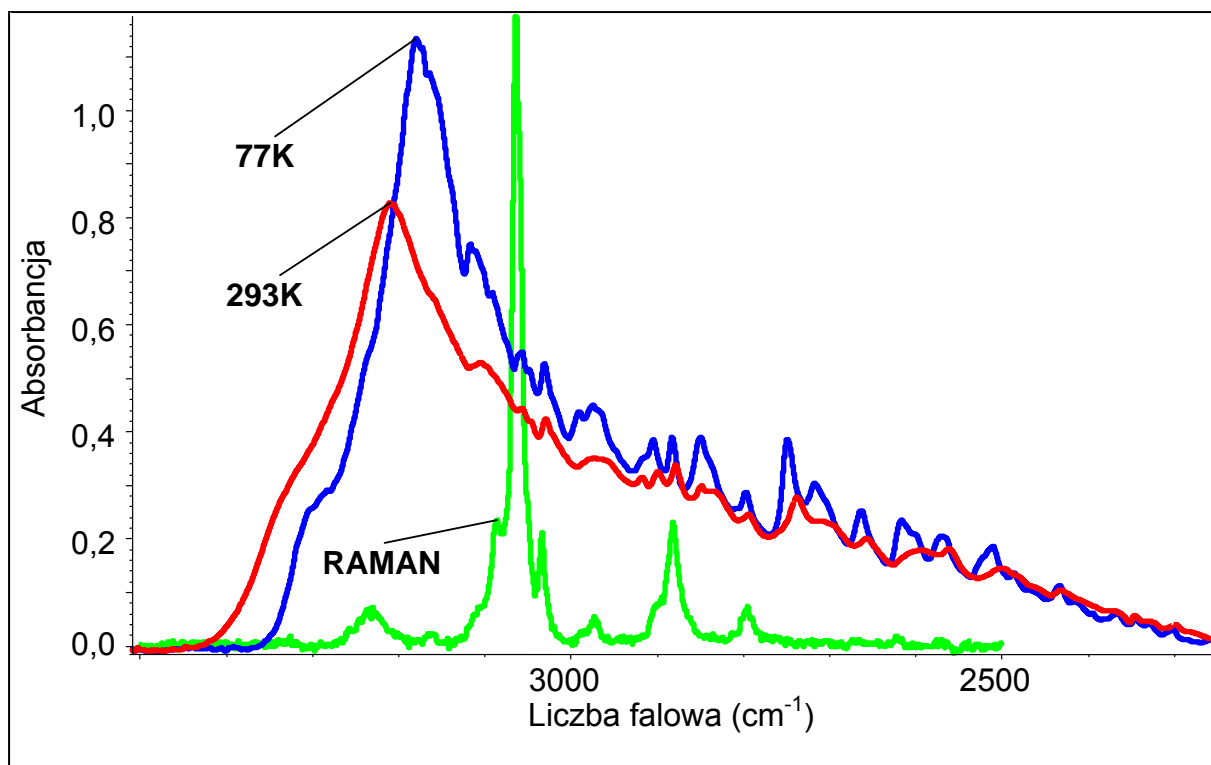
Z ilościowej analizy własności spektralnych widm kryształów 3-HBA i 4-HBA wynika, że zjawisko *samoorganizacji izotopowej* H/D zachodzi, nie pomiędzy wiązaniami wodorowymi jednego łańcucha, ale pomiędzy wiązaniami wodorowymi dwóch łańcuchów, tej samej komórki elementarnej. Ten mechanizm różni się od tego, jaki występuje w większości związanych wodorowo aromatycznych układów molekularnych, co jest związane prawdopodobnie z tym, że pojedyncze wiązania chemiczne, C–C i C–O, efektywnie izolują  $\pi$ -elektronowy układ pierścienia aromatycznego molekuł 3-HBA i 4-HBA od wiązań

wodorowych  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  i przez to słabnie mechanizm *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* przenoszonych wzdłuż łańcuchów [350].

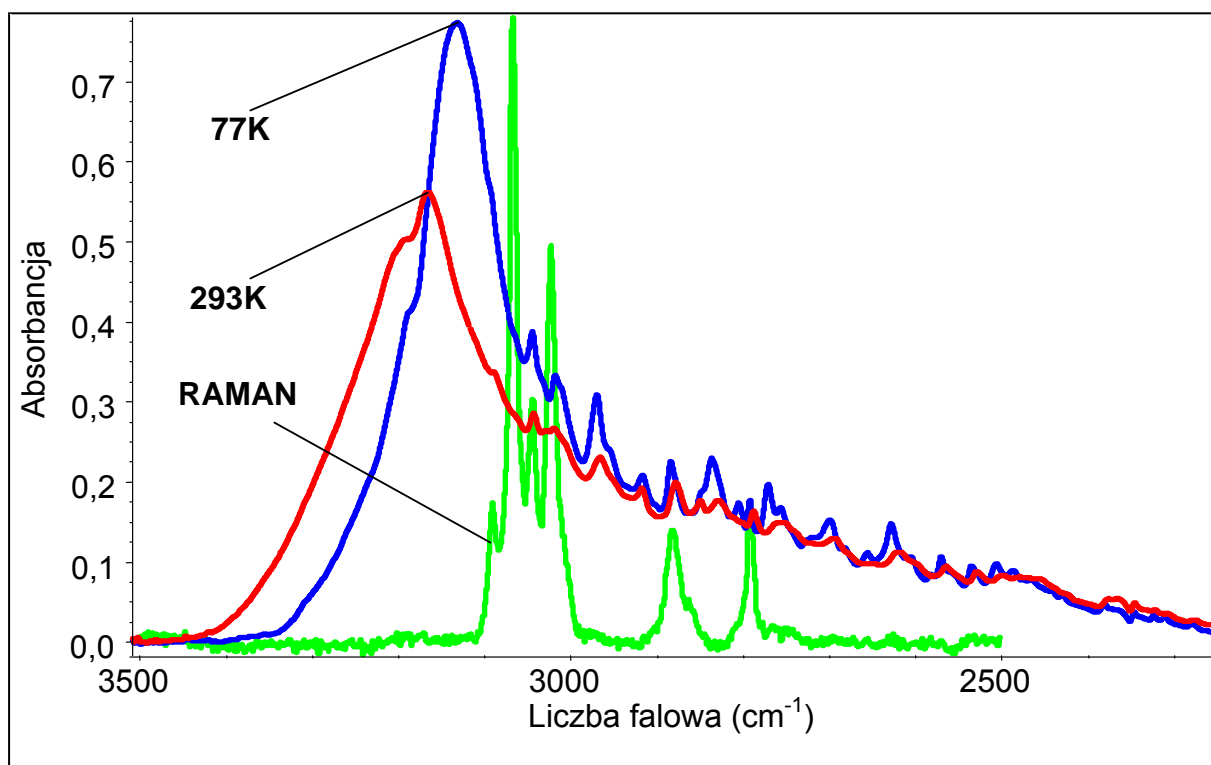
## 8.10. PODSUMOWANIE

W oparciu o przeprowadzoną analizę spolaryzowanych widm w podczerwieni kryształów 3-HBA i 4-HBA można wnioskować, że pary wiązań wodorowych  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  (traktowane formalnie jako dimery) składające się z dwóch sąsiadujących ze sobą wiązań wodorowych, gdzie każde należy do innego łańcucha, są odpowiedzialne za generację podstawowych własności spektralnych kryształów 3-HBA i 4-HBA. Wskazane jednostki strukturalne są odpowiedzialne za rozkład intensywności w *szczątkowych* pasmach  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$  oraz za efekty dichroizmu liniowego, polegające na identycznych własnościach polaryzacyjnych dwóch gałęzi (krótko- i długofalowej) każdego z wspomnianych pasm. Pomimo wysokiego stężenia deuteronów w próbkach, *szczątkowe* pasma  $\nu_{\text{O-H}}$  nadal zachowują “*dimerowy*” charakter z dwoma spektralnymi gałęziami tworzącymi kontury tych pasm. Porównanie własności dichroizmu liniowego w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$  charakteryzujących czyste izotopowo próbki, w odniesieniu do własności odpowiednich pasm *szczątkowych* wskazuje, że w pojedynczej komórce elementarnej kryształów 3-HBA i 4-HBA wibracyjne sprzężenia ekscytonowe, obejmujące dwie translacyjnie nierównocenne pary wiązań wodorowych, są względnie słabe. Powyżej wspomniane własności spektralne są dowodem na występowanie zjawiska *samoorganizacji izotopowej* H/D w wodorowo związanych sieciach krystalicznych 3-HBA i 4-HBA poddanych rozcieńczeniu izotopowemu.

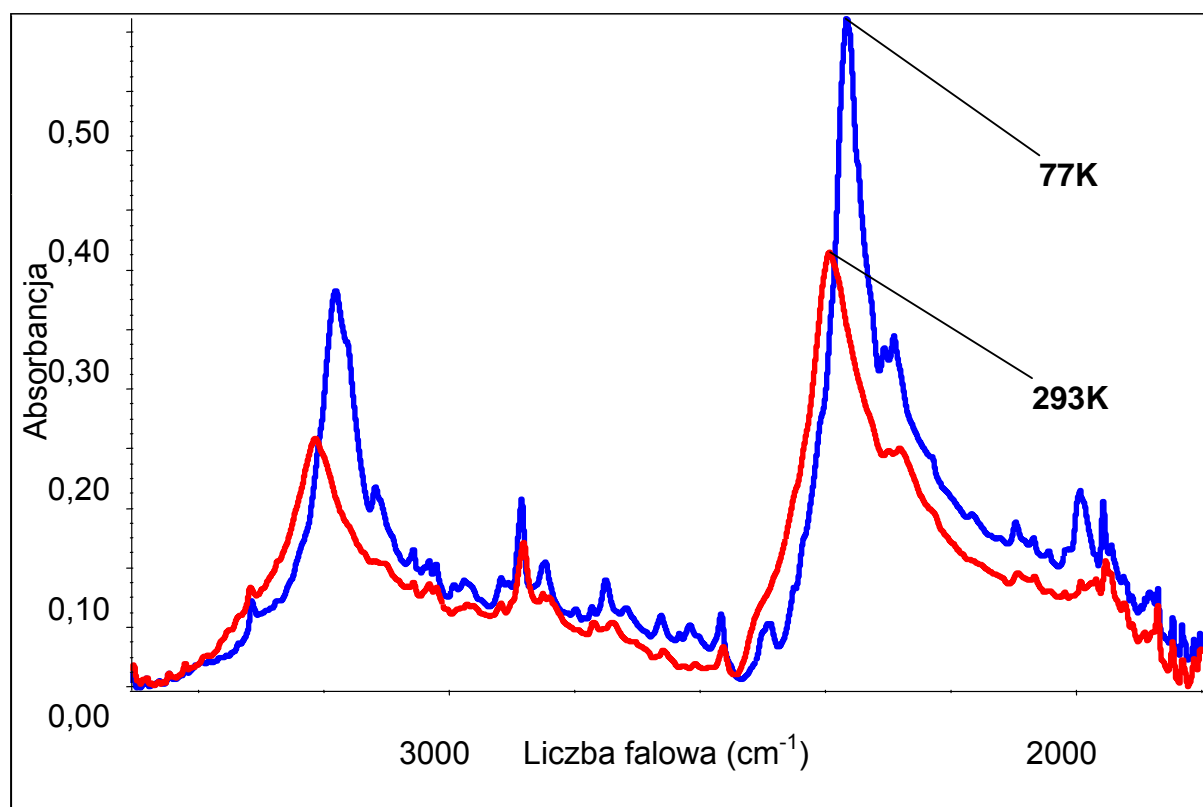
Wibronowy mechanizm *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* prowadzący do nielosowego rozkładu protonów i deuteronów pomiędzy mostki wodorowe, jest najbardziej prawdopodobną fizyczną przyczyną występowania obserwowanych efektów spektralnych w widmach w podczerwieni kryształów 3-HBA i 4-HBA. Nawet dla niskiego stężenia protonów w próbkach, wzajemnie sprzężone pary wiązań wodorowych są nadal obsadzone przez identyczne izotopy wodoru (przez protony) przecząc przewidywaniom opartym na modelu, który zakłada w pełni losowy rozkład protonów i deuteronów w sieciach wiązań wodorowych obydwu układów krystalicznych.



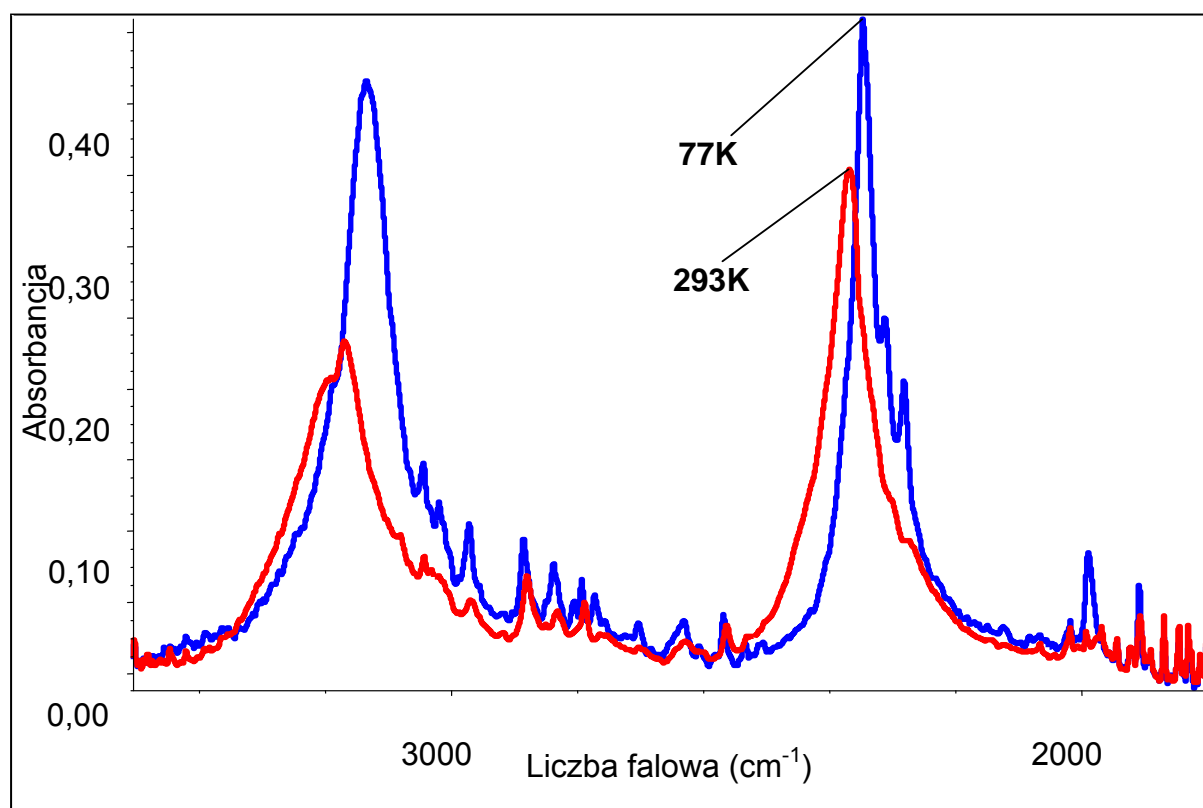
**Rys. 8.7.** Widma w podczerwieni 3-hydroksybenzaldehydu w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293K oraz widmo Ramana w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ .



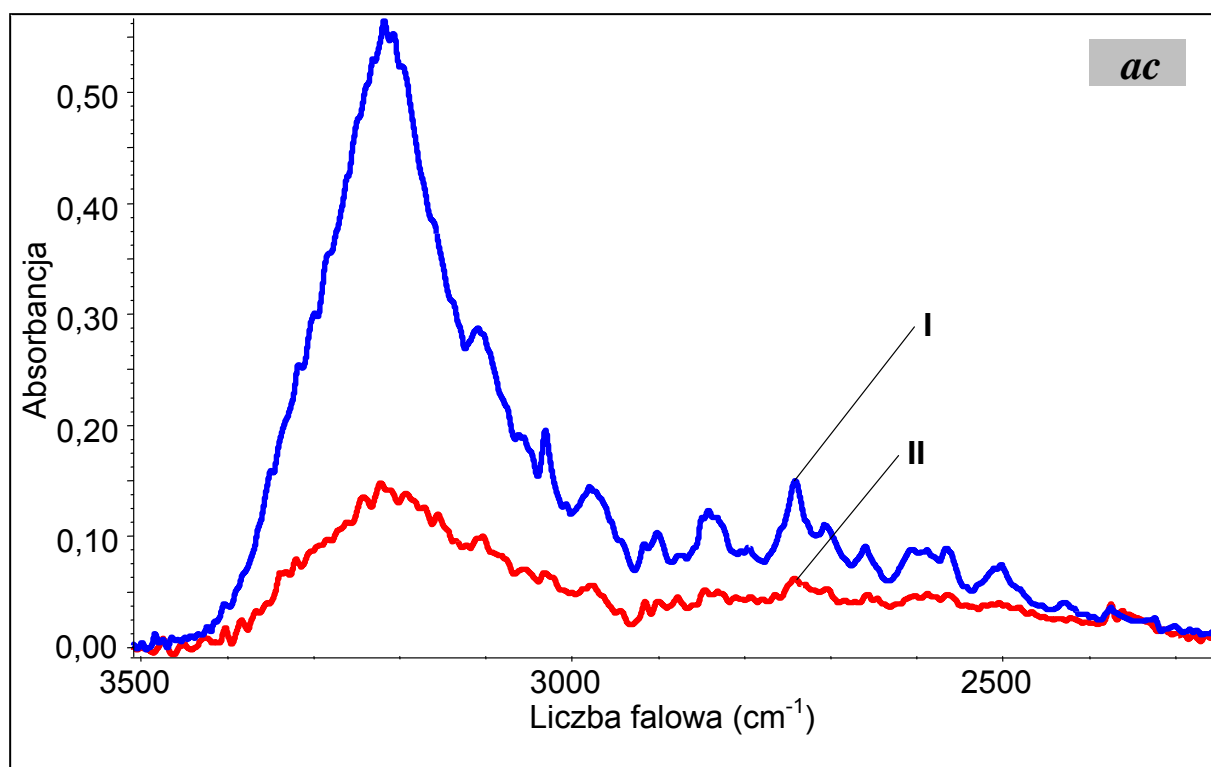
**Rys. 8.8.** Widma w podczerwieni 4-hydroksybenzaldehydu w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293K oraz widmo Ramana w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ .



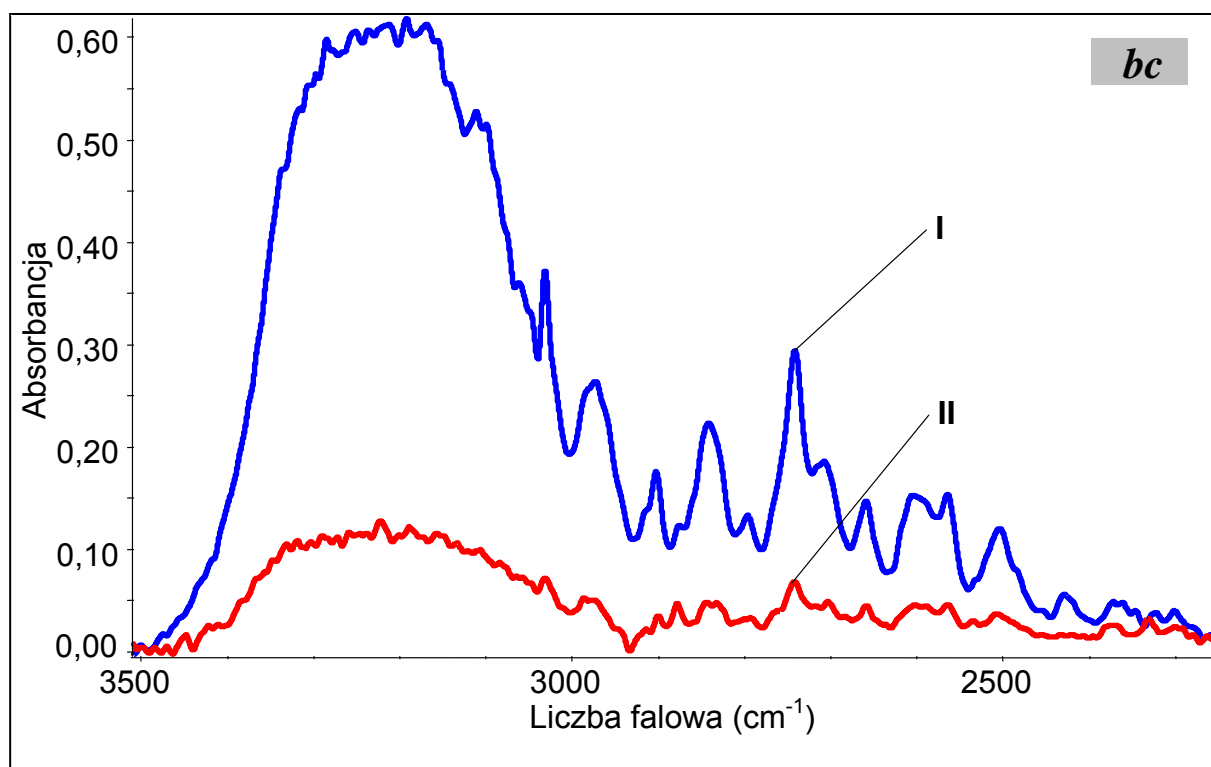
**Rys. 8.9.** Widma w podczerwieni D-3-hydroksybenzaldehydu (70%D, 30%H) w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293K w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ .



**Rys. 8.10.** Widma w podczerwieni D-4-hydroksybenzaldehydu (60%D, 40%H) w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293K w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ .

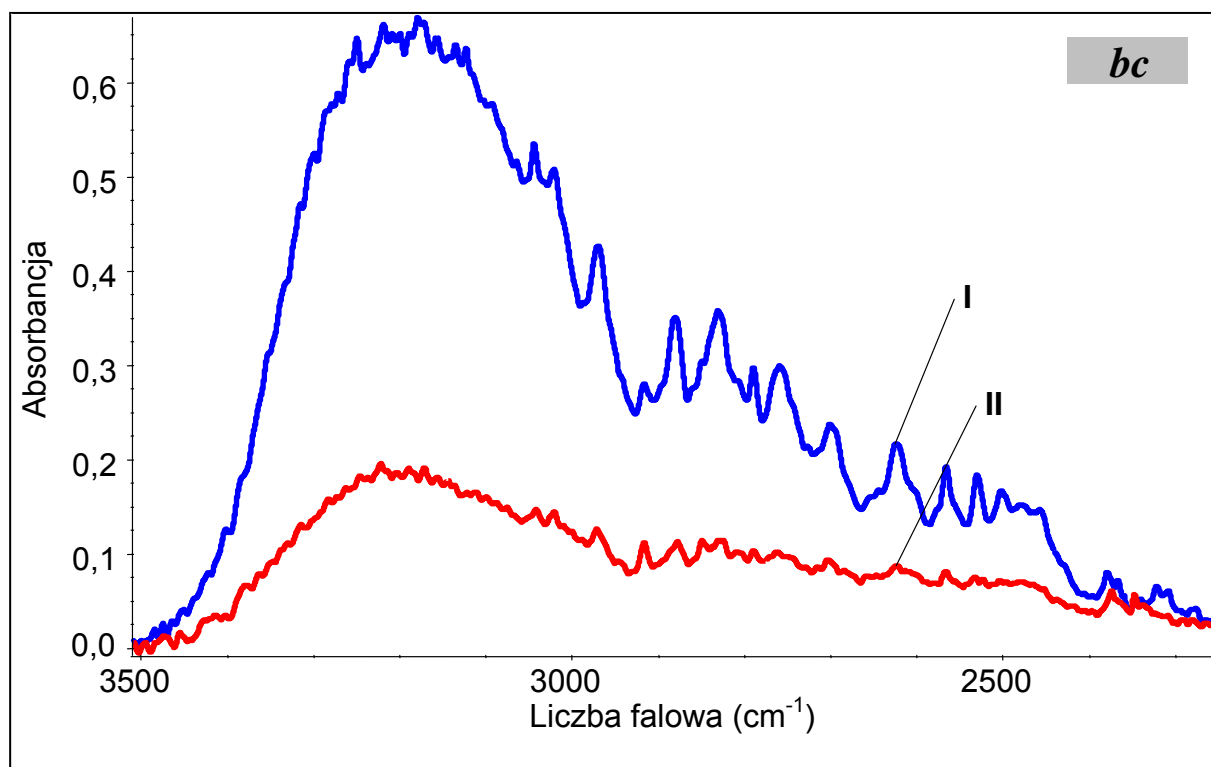


**Rys. 8.11a.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 3-hydroksybenzaldehydu o rozwiniętej ścianie *ac* zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel a$ ).

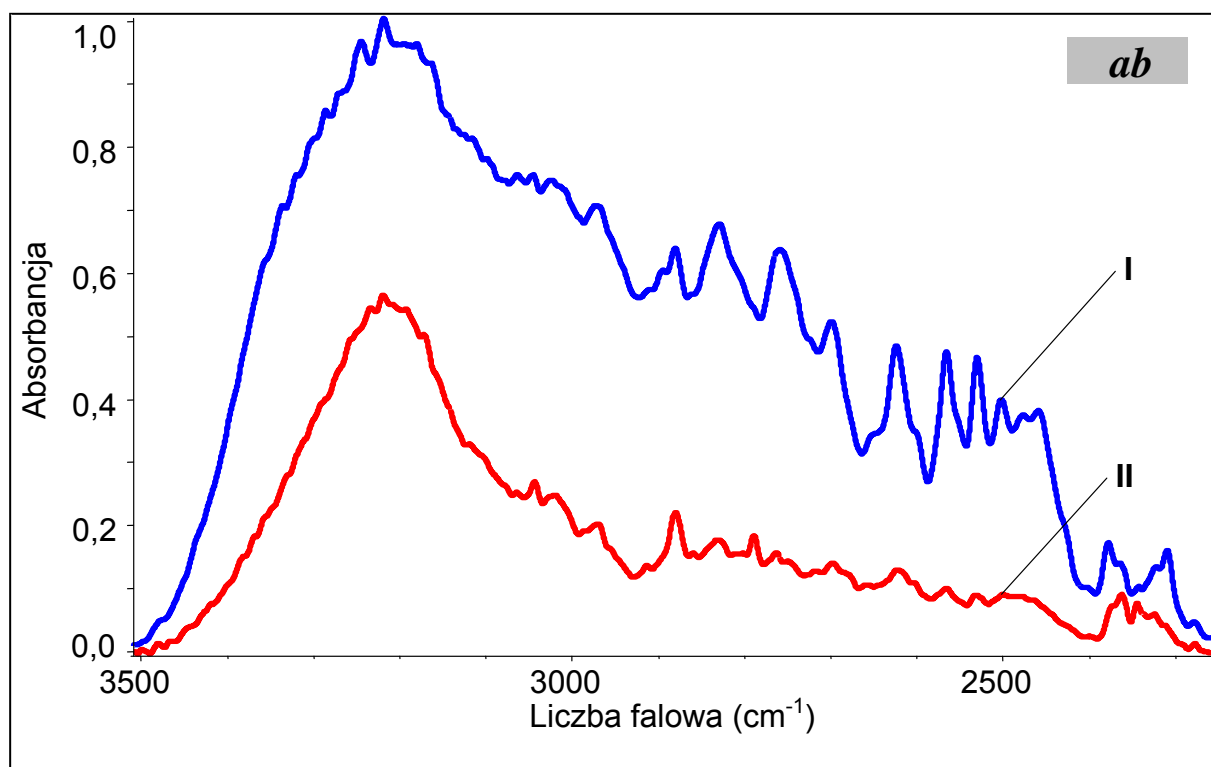


**Rys. 8.11b.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 3-hydroksybenzaldehydu o rozwiniętej ścianie *bc* zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ).

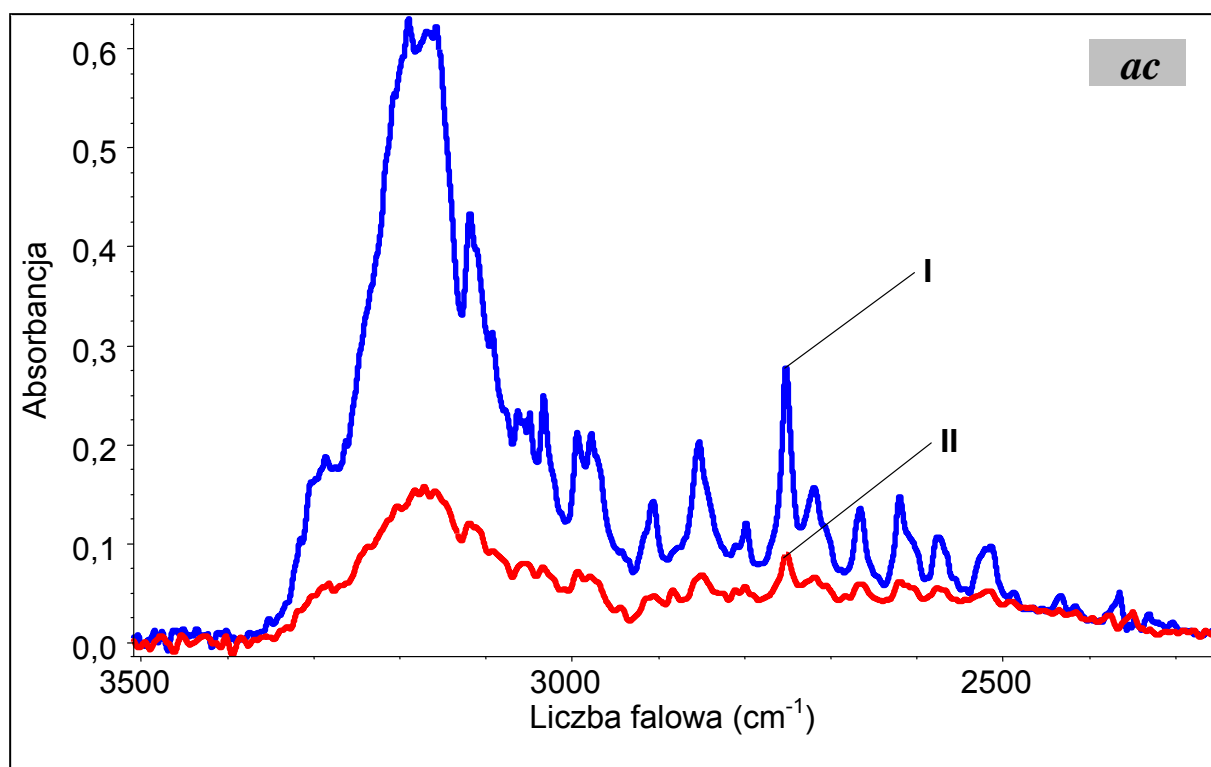




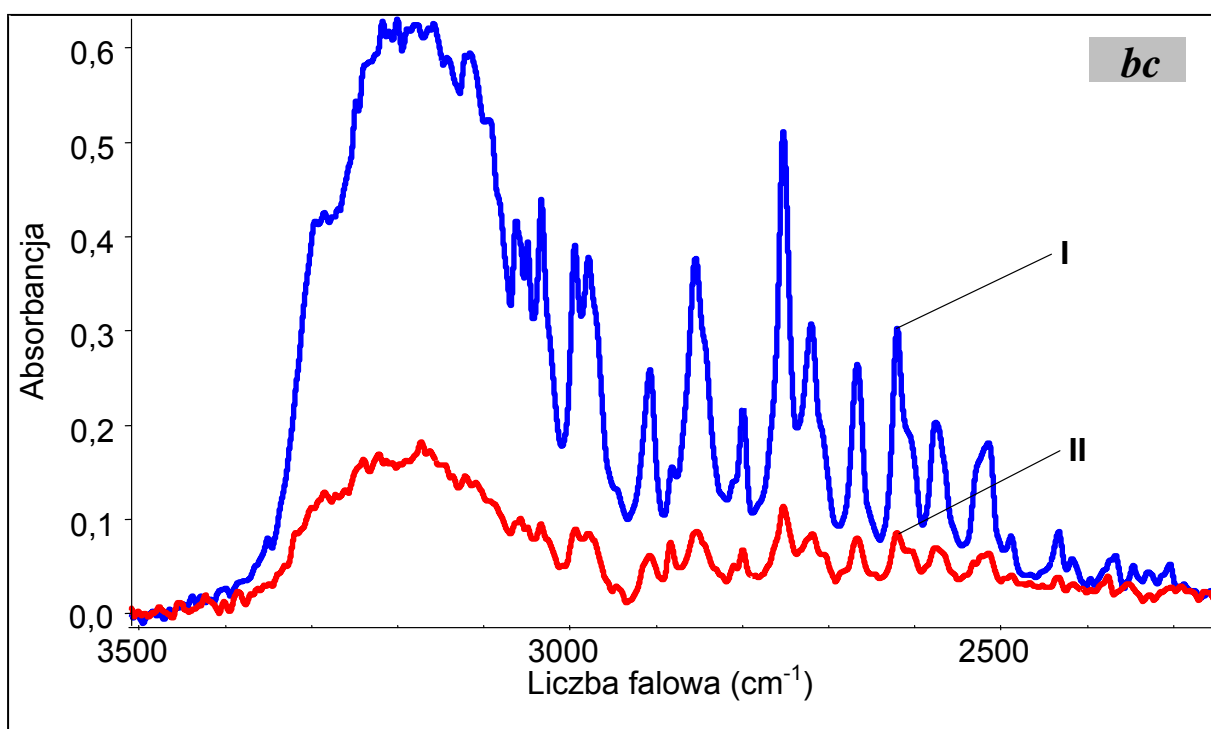
**Rys. 8.12a.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 4-hydroksybenzaldehydu o rozwiniętej ścianie *bc* zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ ; (I.  $E \parallel b$ ; II.  $E \parallel c$ ).



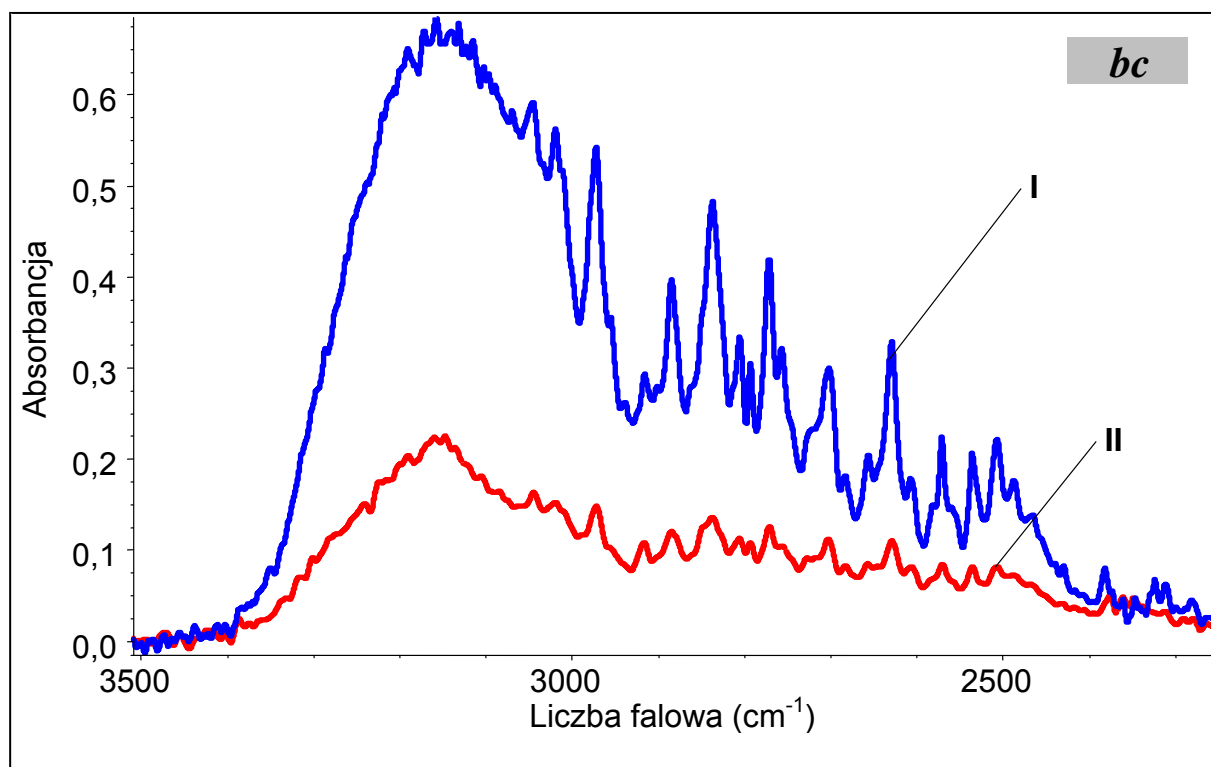
**Rys. 8.12b.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 4-hydroksybenzaldehydu o rozwiniętej ścianie *ab* zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ ; (I.  $E \parallel b$ ; II.  $E \parallel a$ ).



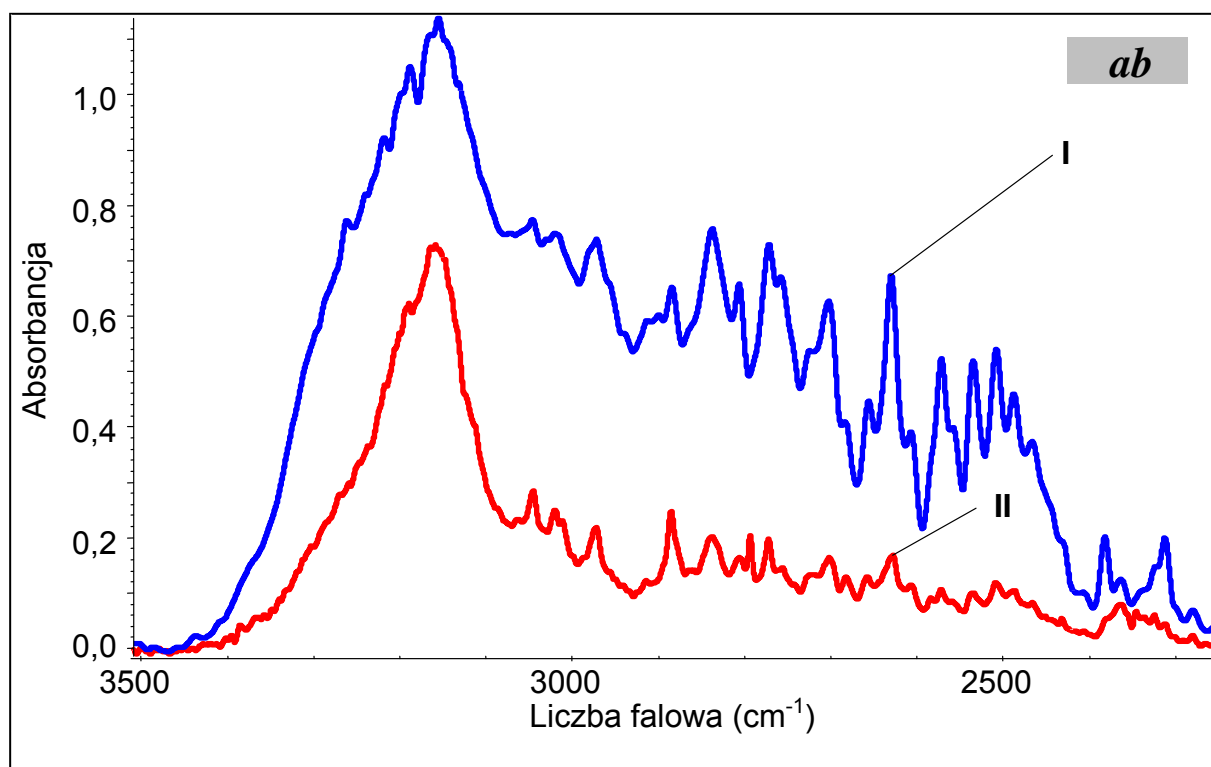
**Rys. 8.13a.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 3-hydroksybenzaldehydu o rozwiniętej ścianie *ac* zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel a$ ).



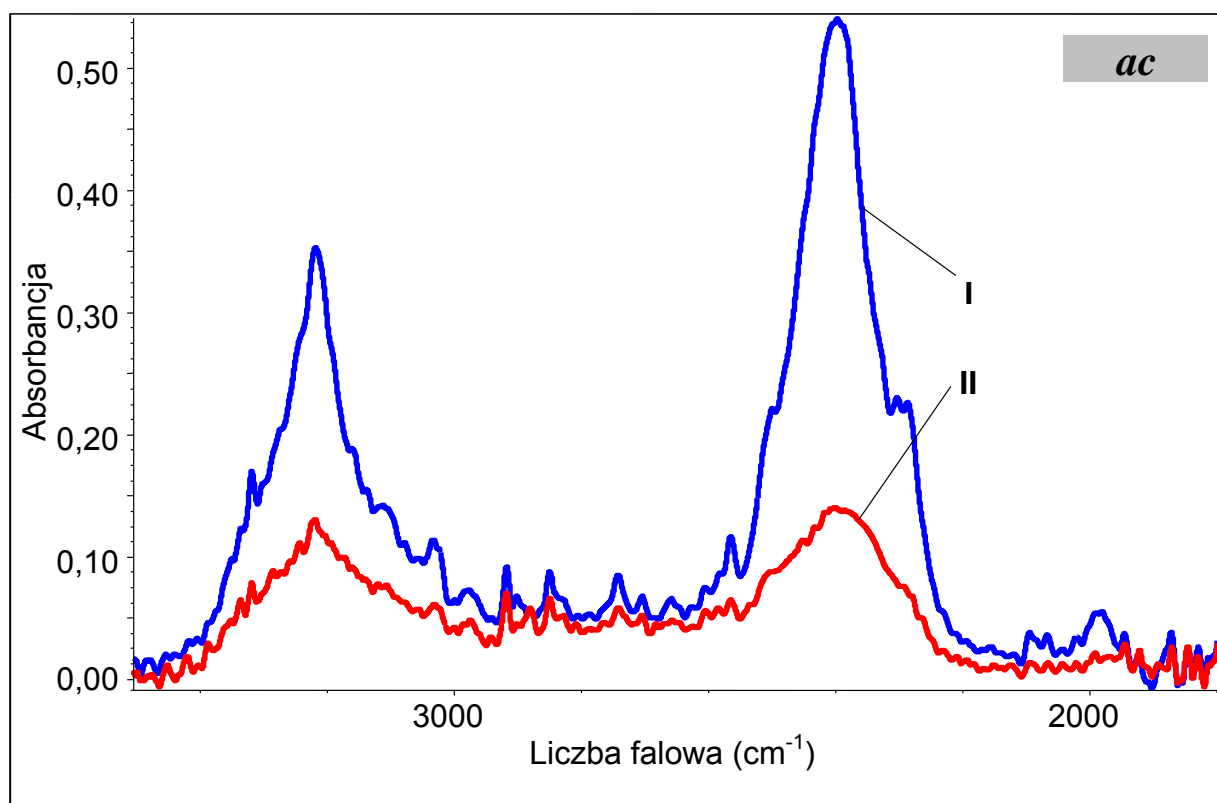
**Rys. 8.13b.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 3-hydroksybenzaldehydu o rozwiniętej ścianie *bc* zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ).



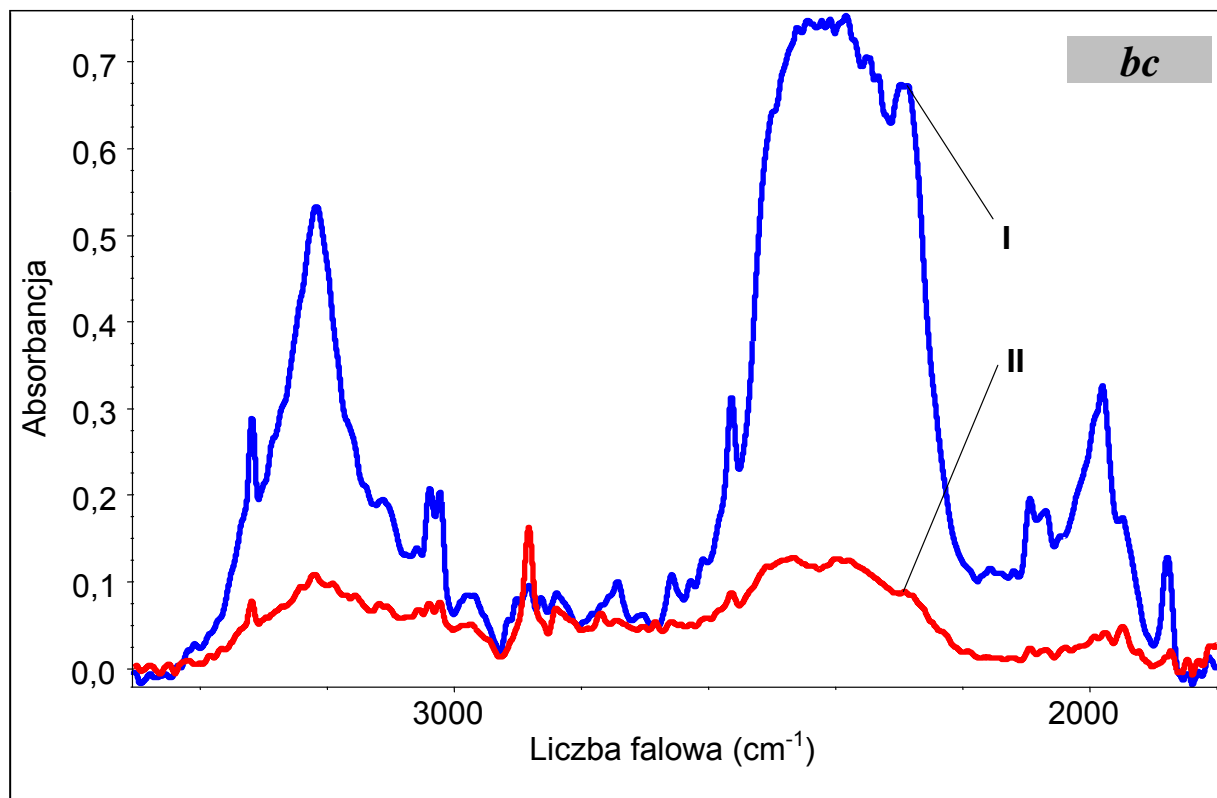
**Rys. 8.14a.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 4-hydroksybenzaldehydu o rozwiniętej ścianie *bc* zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ ; (I.  $E \parallel b$ ; II.  $E \parallel c$ ).



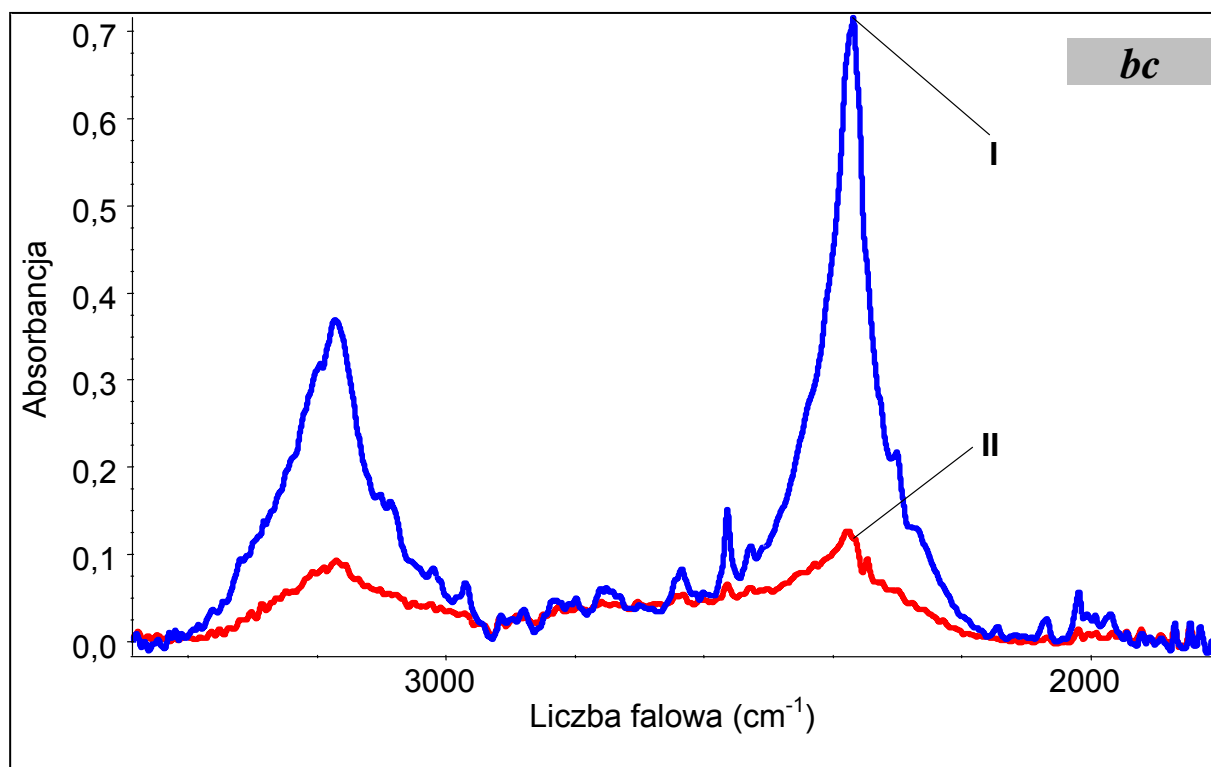
**Rys. 8.14b.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu 4-hydroksybenzaldehydu o rozwiniętej ścianie *ab* zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ ; (I.  $E \parallel b$ ; II.  $E \parallel a$ ).



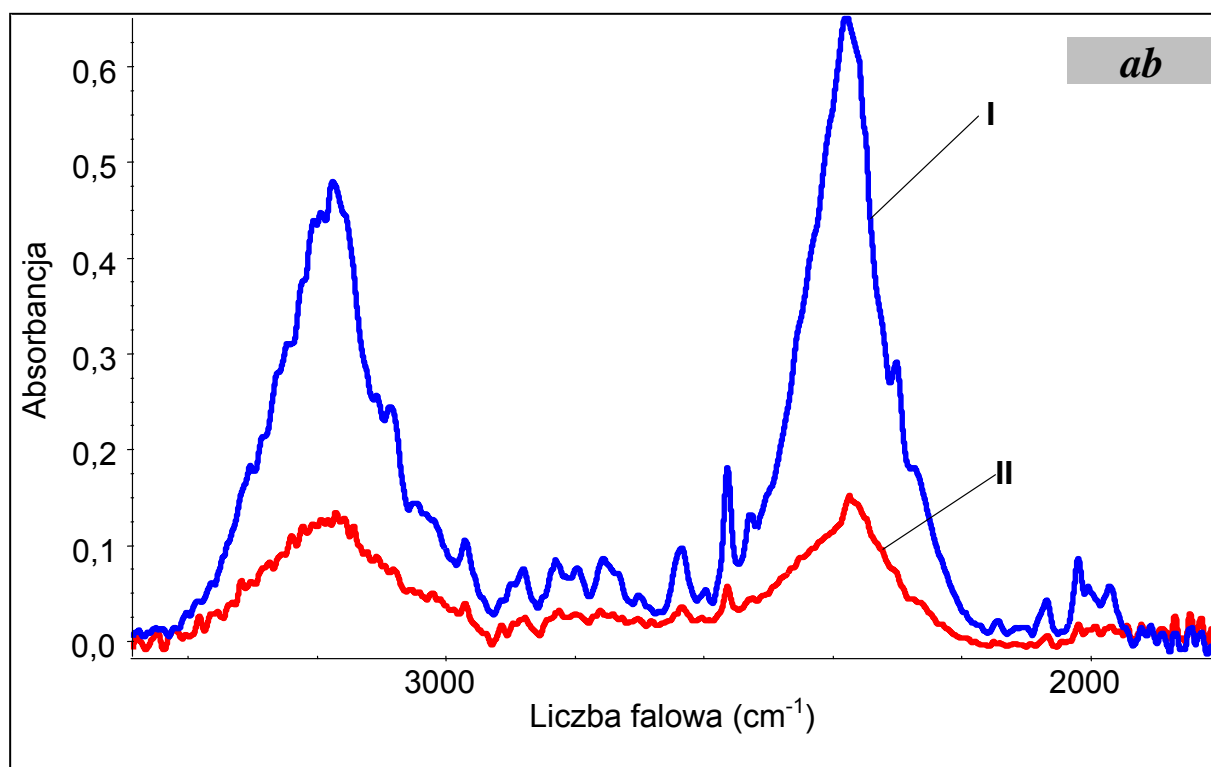
**Rys. 8.15a.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu D-3-hydroksybenzaldehydu (75%D, 25%H) o rozwiniętej ścianie *ac* zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel a$ ).



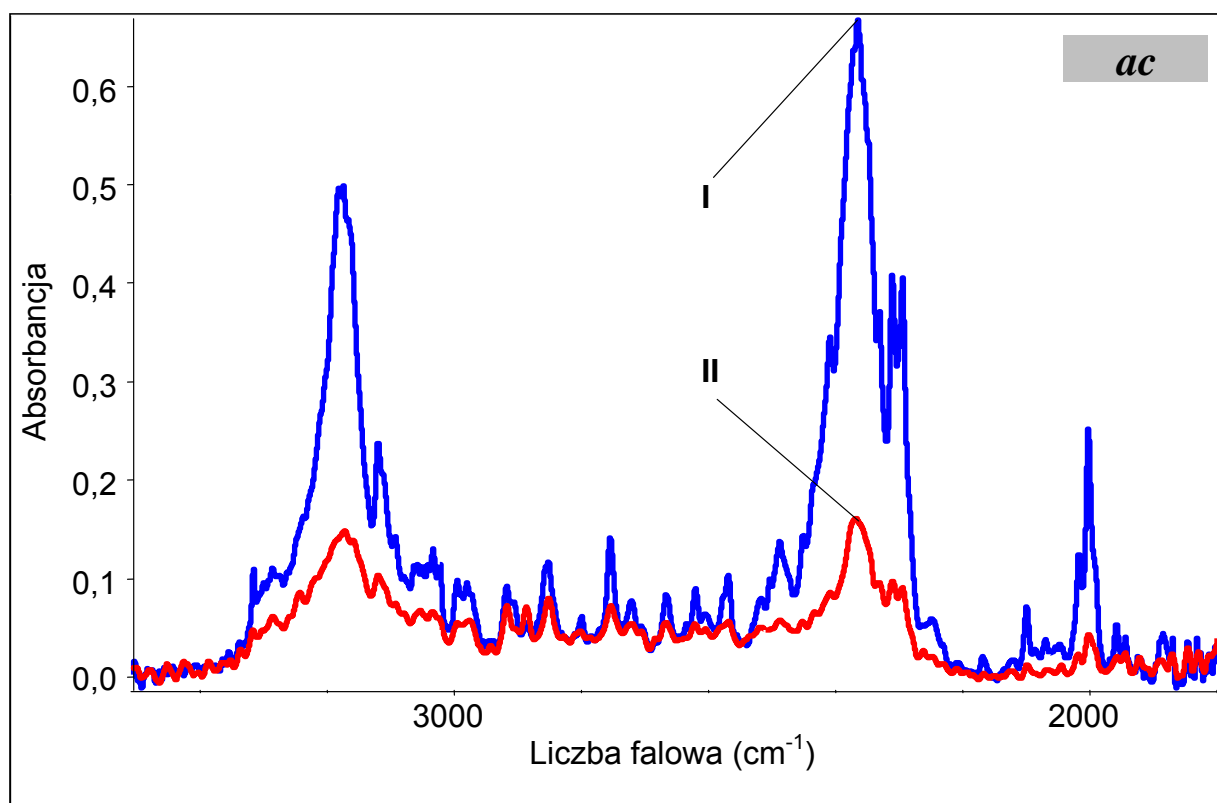
**Rys. 8.15b.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu D-3-hydroksybenzaldehydu (70%D, 30%H) o rozwiniętej ścianie *bc* zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ).



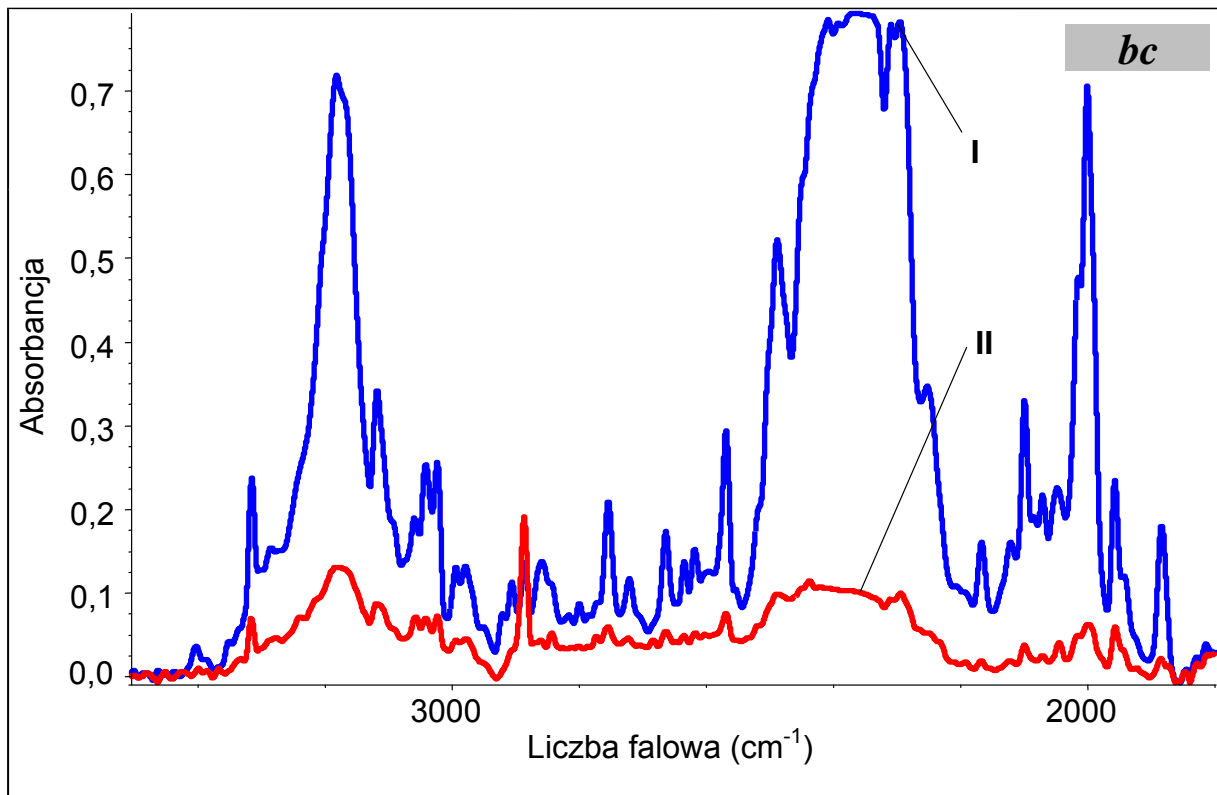
**Rys. 8.16a.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu D-4-hydroksybenzaldehydu (75%D, 25%H) o rozwiniętej ścianie *bc* zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ ; (I.  $E \parallel b$ ; II.  $E \parallel c$ ).



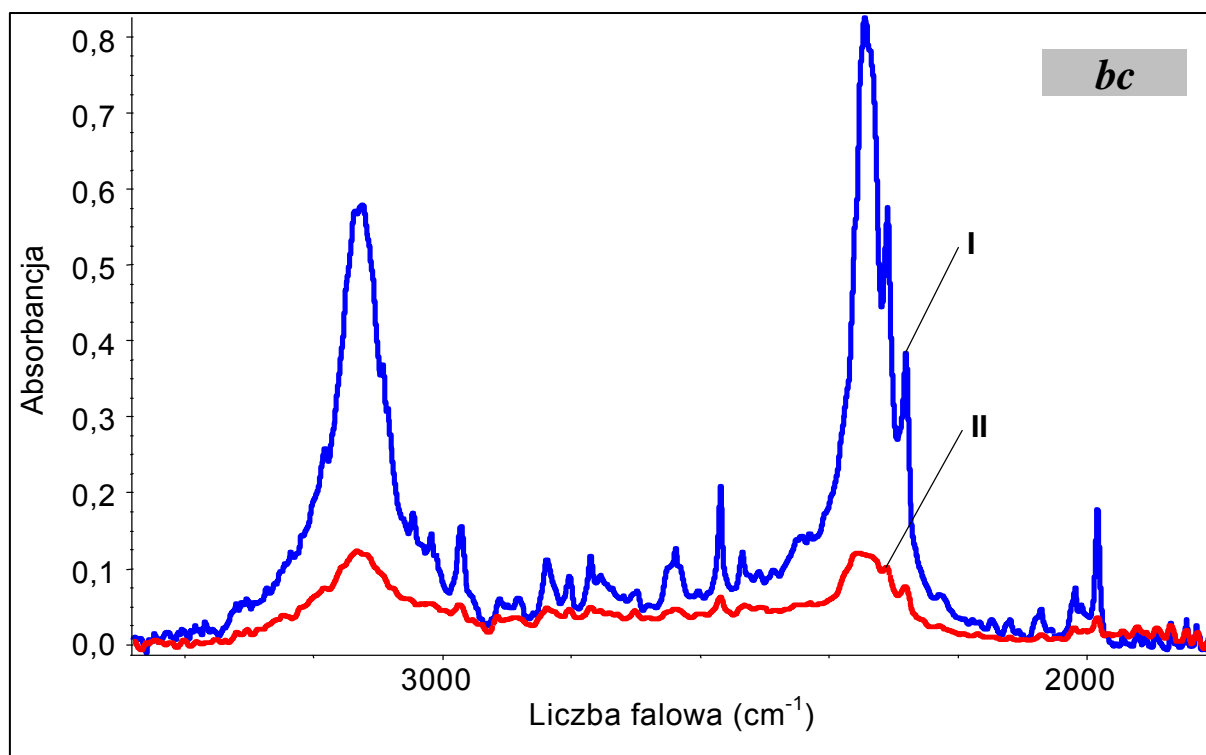
**Rys. 8.16b.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu D-4-hydroksybenzaldehydu (70%D, 30%H) o rozwiniętej ścianie *ab* zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ ; (I.  $E \parallel b$ ; II.  $E \parallel a$ ).



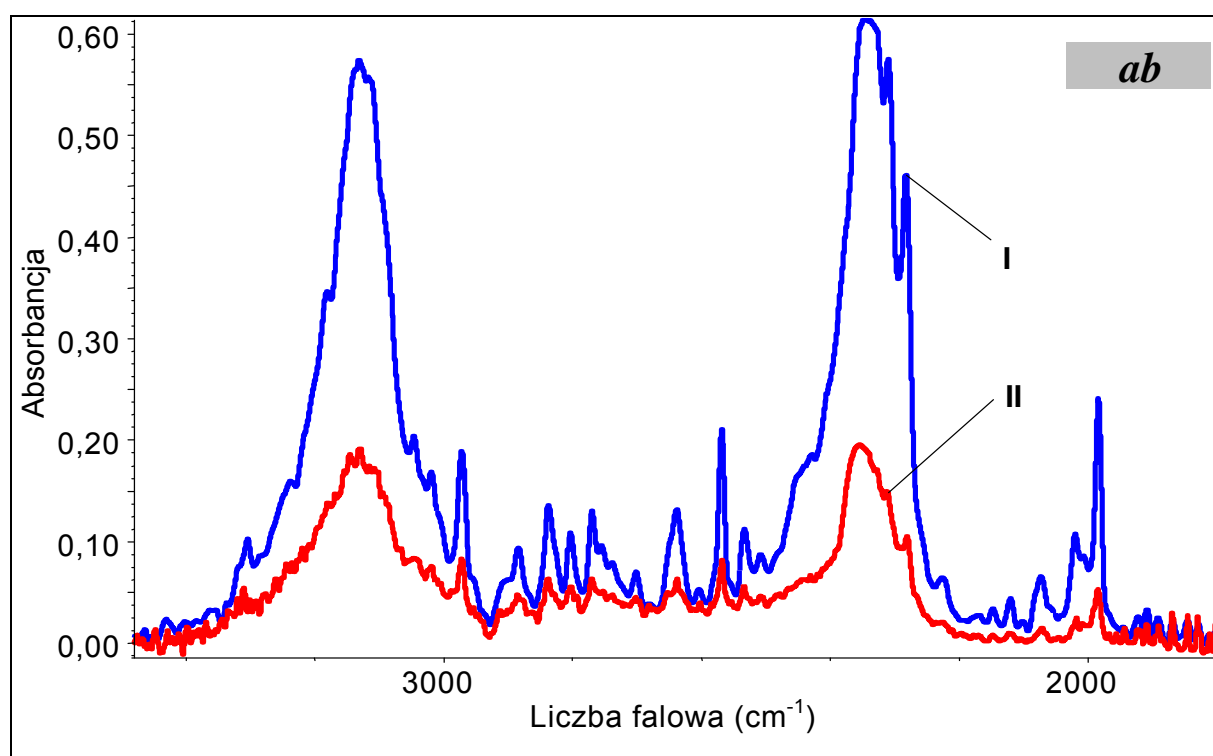
**Rys. 8.17a.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu D-3-hydroksybenzaldehydu (75%D, 25%H) o rozwiniętej ścianie *ac* zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel a$ ).



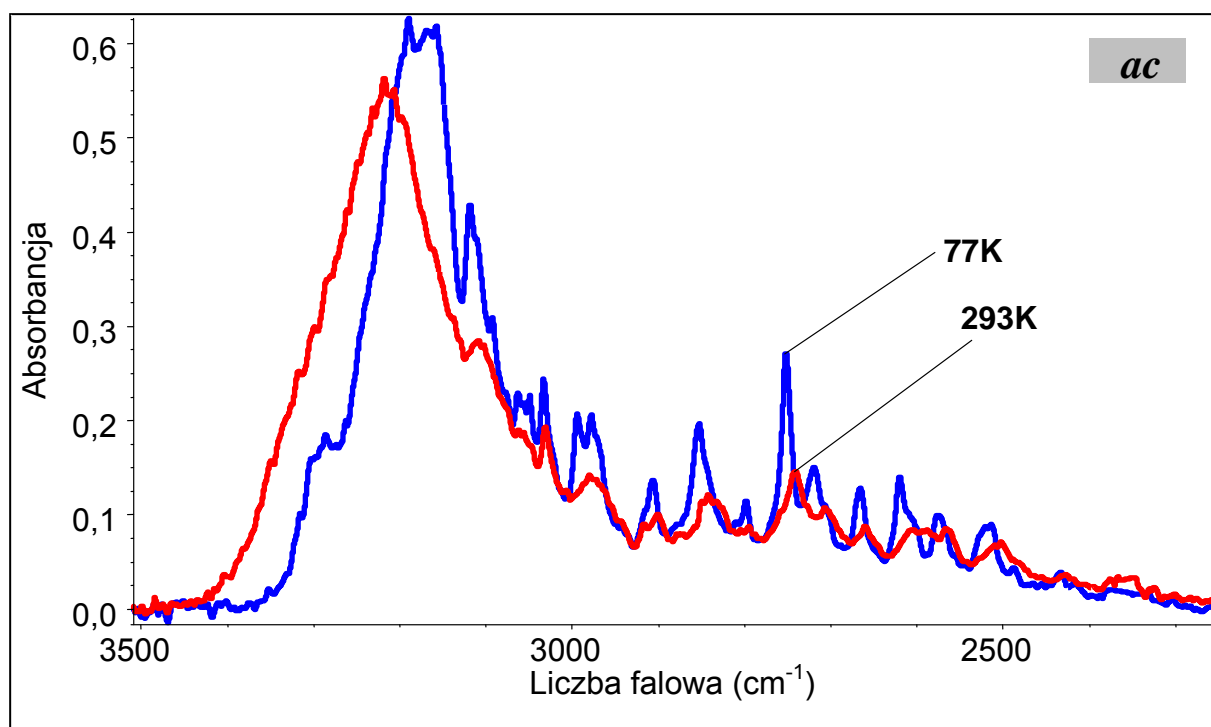
**Rys. 8.17b.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu D-3-hydroksybenzaldehydu (70%D, 30%H) o rozwiniętej ścianie *bc* zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ).



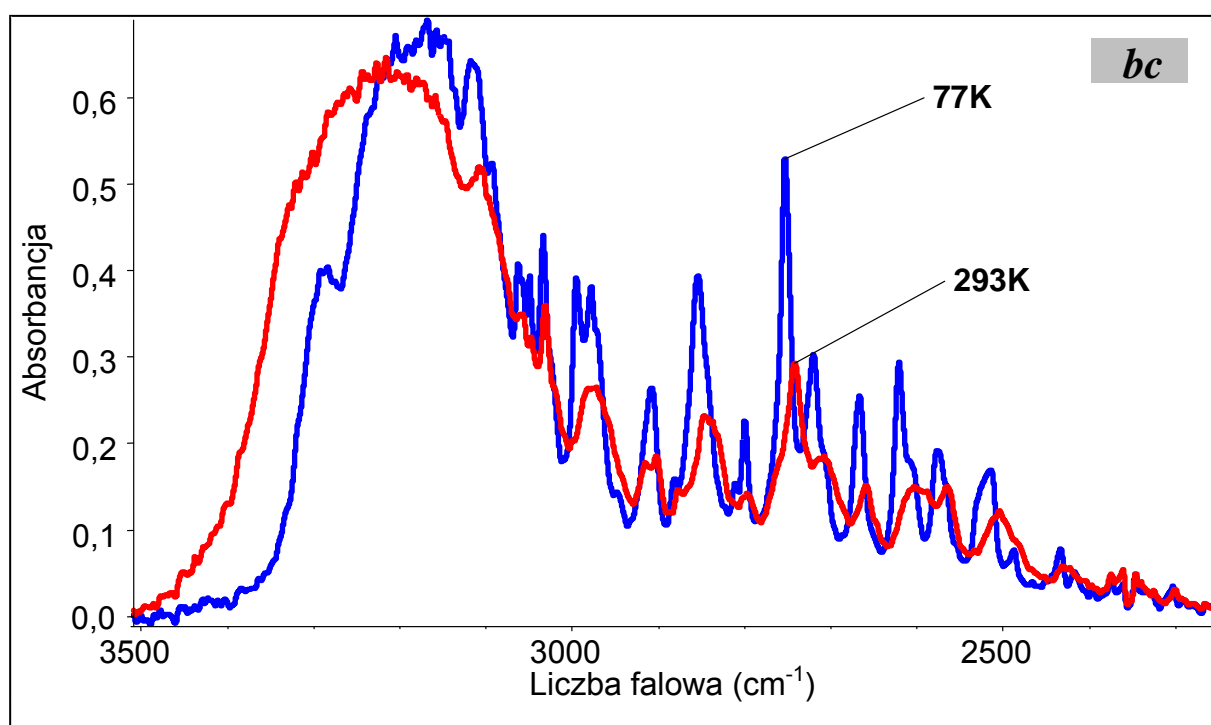
**Rys. 8.18a.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu D-4-hydroksybenzaldehydu (75%D, 25%H) o rozwiniętej ścianie *bc* zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ ; (I.  $E \parallel b$ ; II.  $E \parallel c$ ).



**Rys. 8.18b.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu D-4-hydroksybenzaldehydu (70%D, 30%H) o rozwiniętej ścianie *ab* zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ ; (I.  $E \parallel b$ ; II.  $E \parallel a$ ).

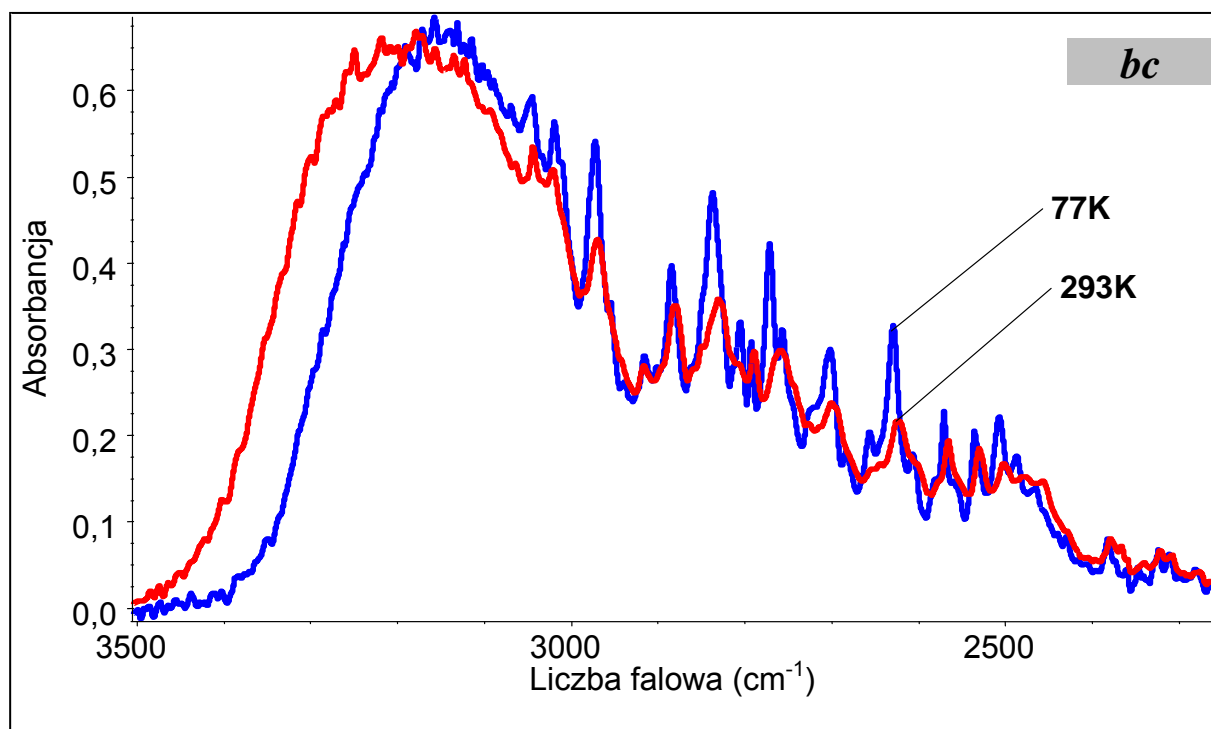


**Rys. 8.19a.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 3-hydroksybenzaldehydu w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ . Widma zmierzone dla ściany krystalicznej *ac* przy orientacji wektora *E* równoległej do osi krystalicznej *c*.

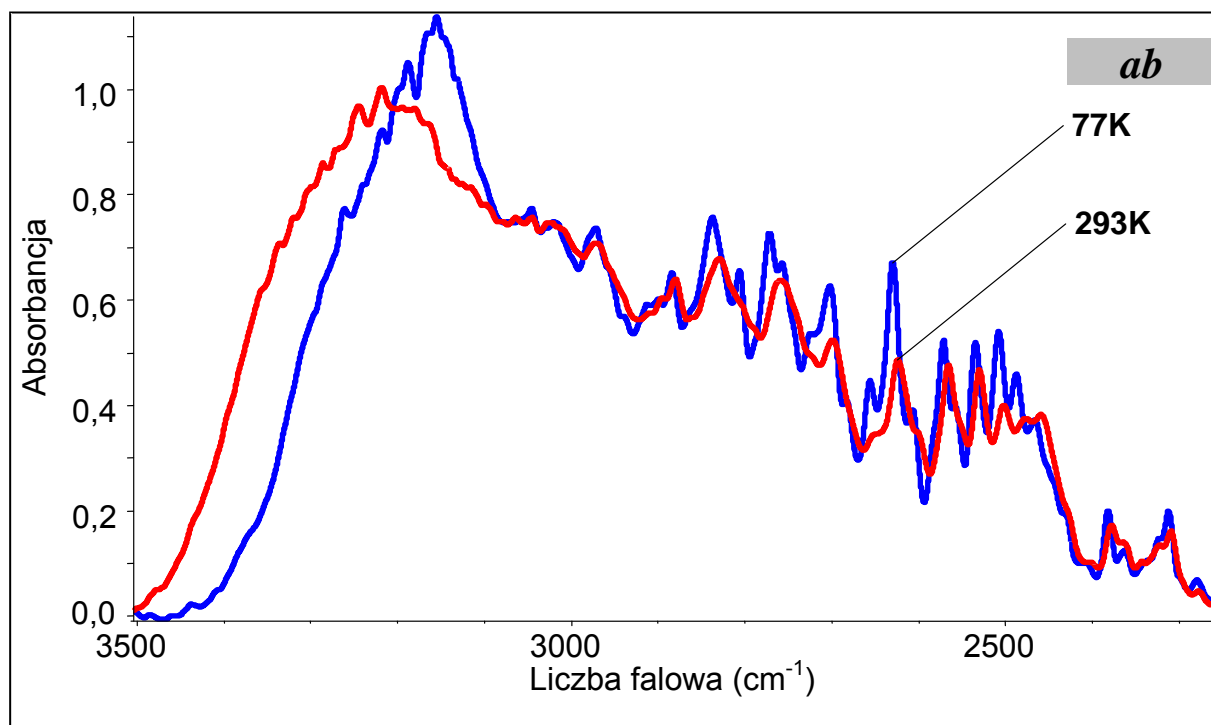


**Rys. 8.19b.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 3-hydroksybenzaldehydu w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ . Widma zmierzone dla ściany krystalicznej *bc* przy orientacji wektora *E* równoległej do osi krystalicznej *c*.

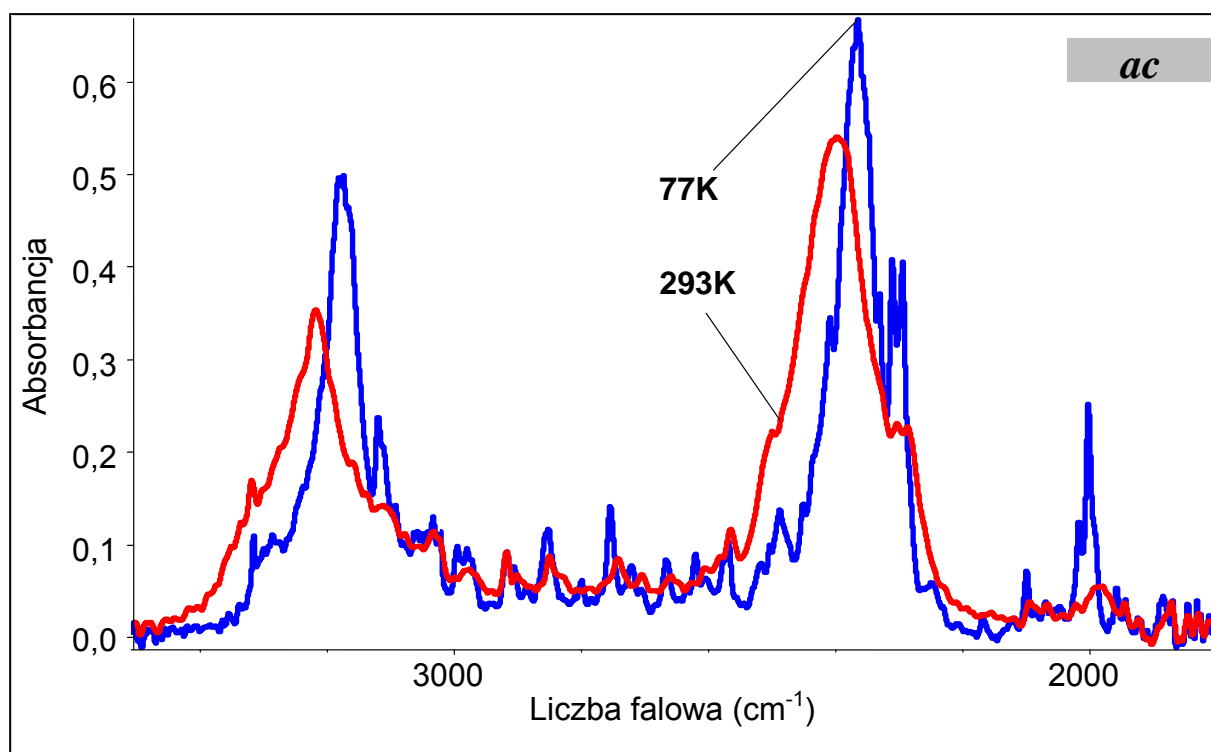




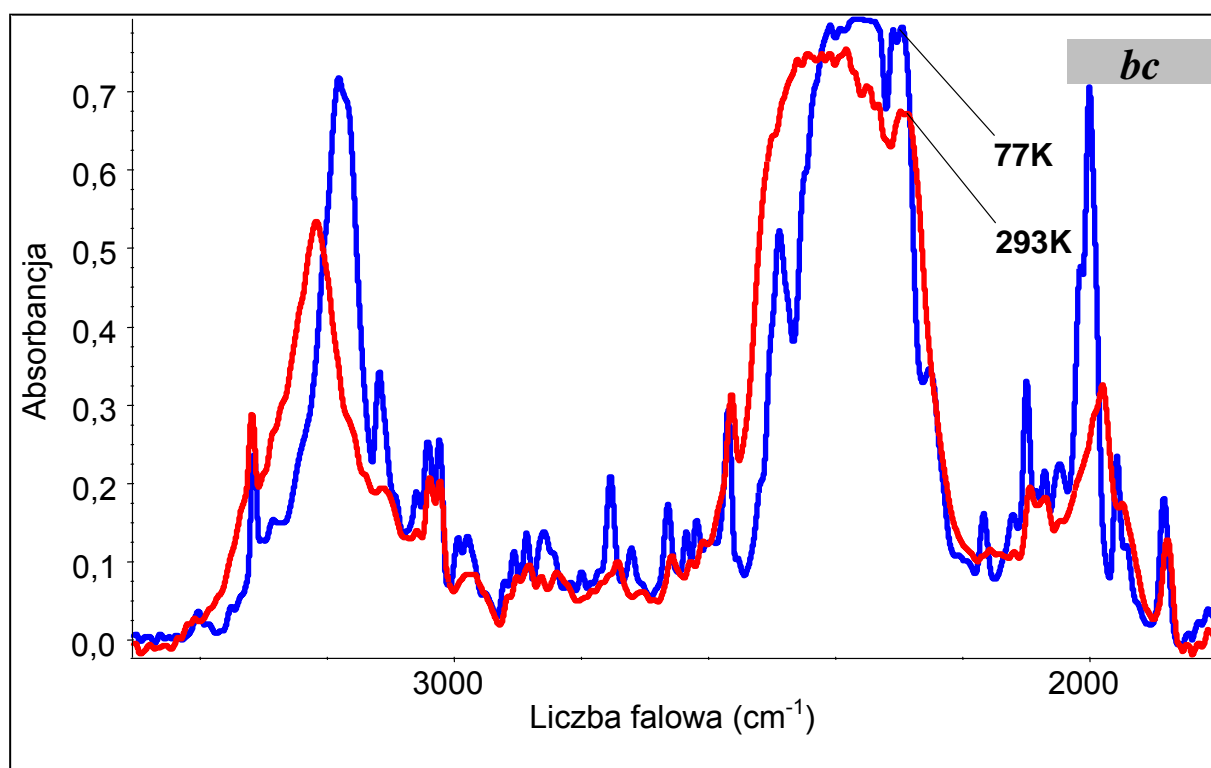
**Rys. 8.20a.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 4-hydroksybenzaldehydu w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ . Widma zmierzone dla ściany krystalicznej *bc* przy orientacji wektora *E* równoległej do osi krystalicznej *b*.



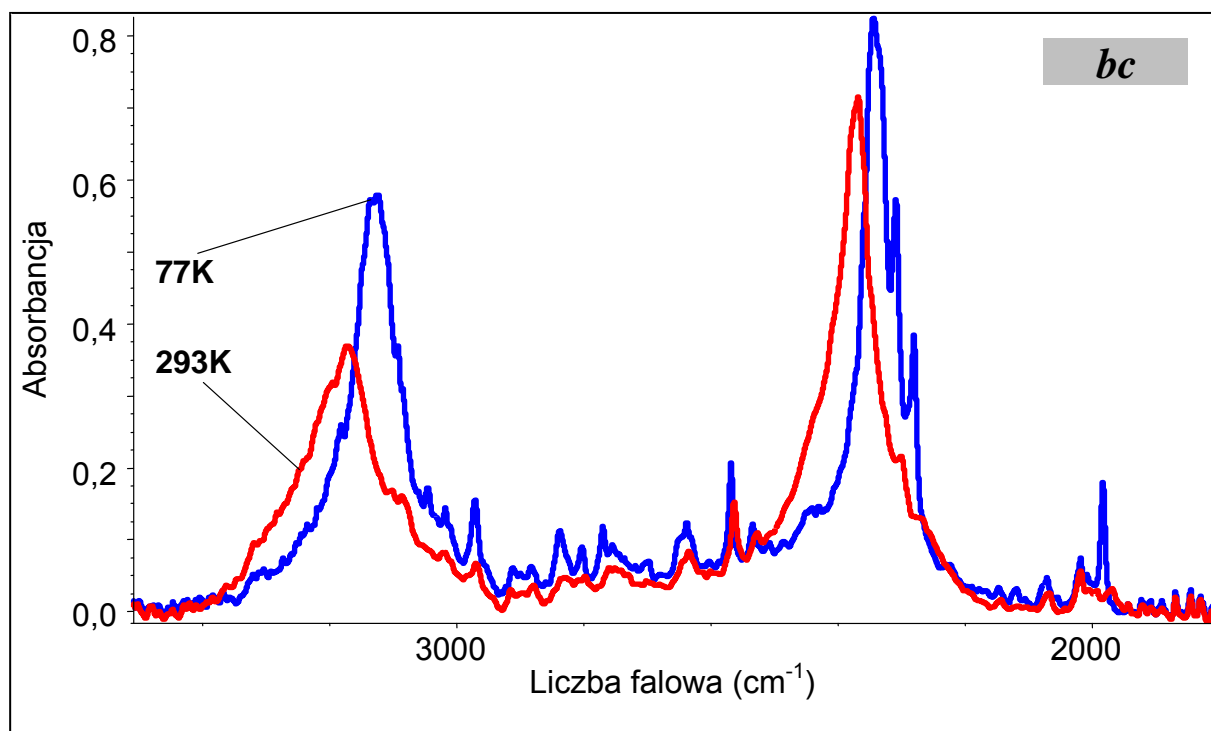
**Rys. 8.20b.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 4-hydroksybenzaldehydu w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ . Widma zmierzone dla ściany krystalicznej *ab* przy orientacji wektora *E* równoległej do osi krystalicznej *b*.



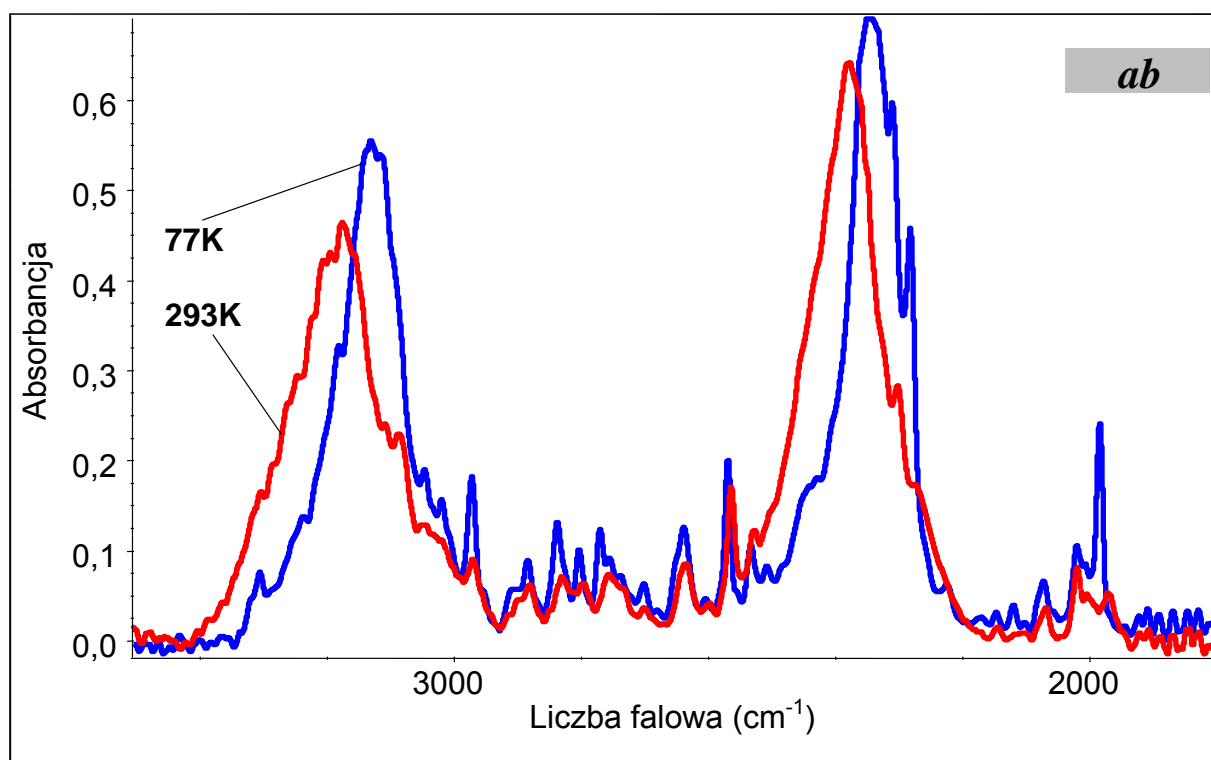
**Rys. 8.21a.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu D-3-hydroksybenzaldehydu w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$ . Widma zmierzone dla ściany krystalicznej *ac* przy orientacji wektora *E* równoległej do osi krystalicznej *c*.



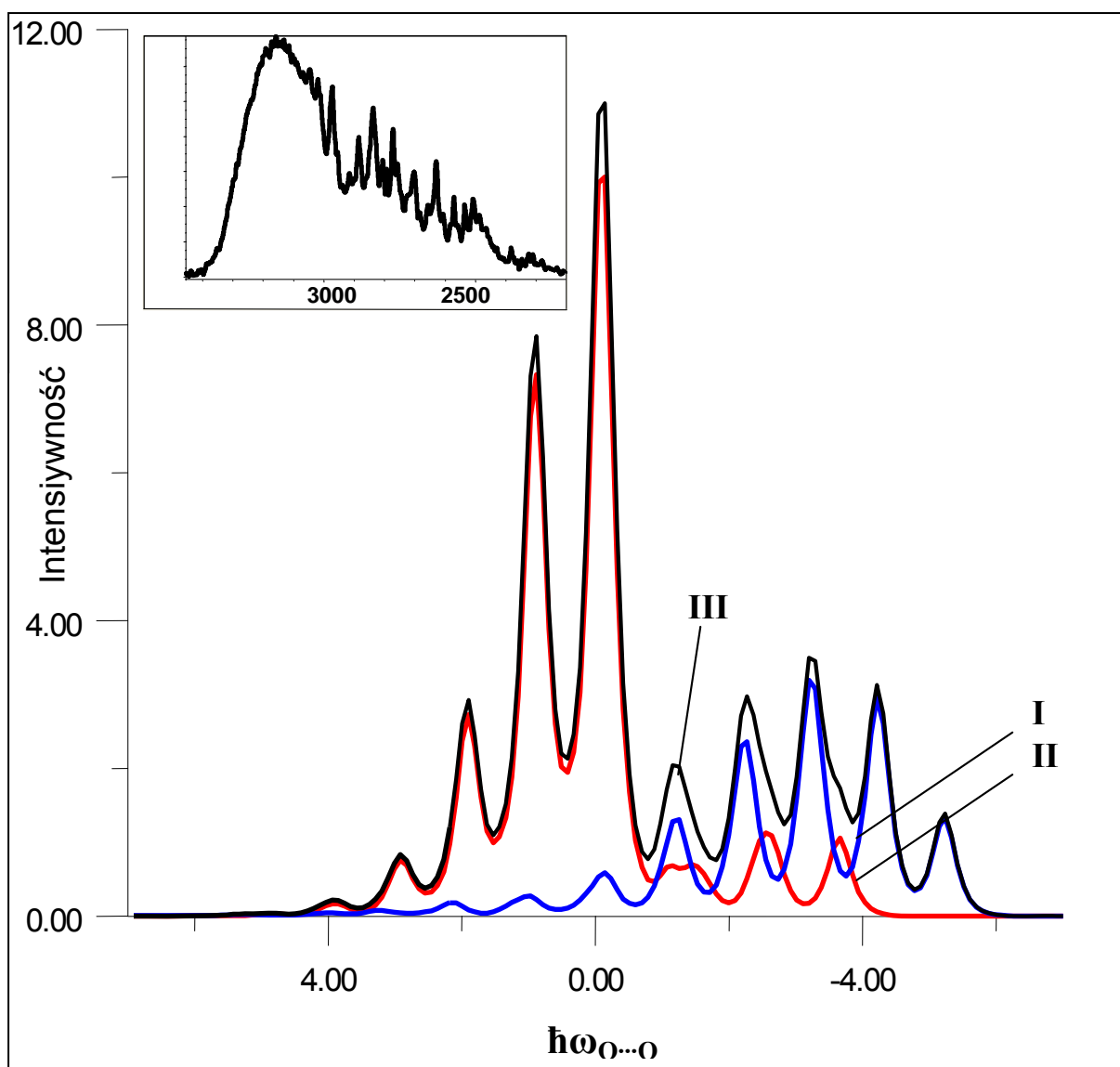
**Rys. 8.21b.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu D-3-hydroksybenzaldehydu w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$ . Widma zmierzone dla ściany krystalicznej *bc* przy orientacji wektora *E* równoległej do osi krystalicznej *c*.



**Rys. 8.22a.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu D-4-hydroksybenzaldehydu w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ . Widma zmierzone dla ściany krystalicznej *bc* przy orientacji wektora *E* równoległej do osi krystalicznej *b*.



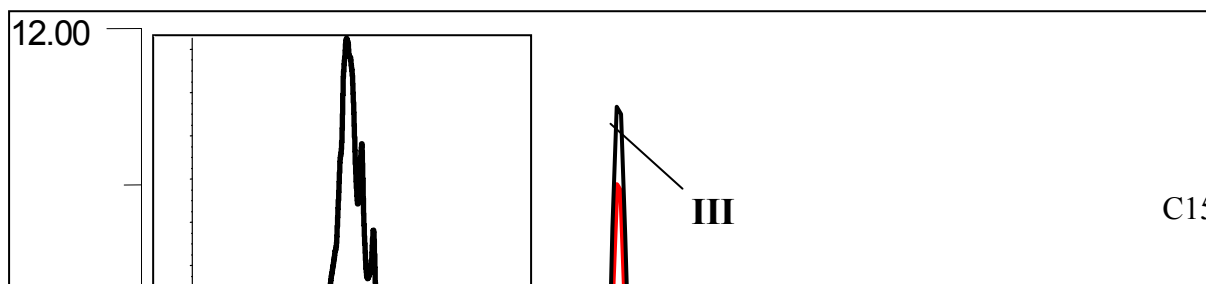
**Rys. 8.22b.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu D-4-hydroksybenzaldehydu w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ . Widma zmierzone dla ściany krystalicznej *ab* przy orientacji wektora *E* równoległej do osi krystalicznej *b*.



**Rys. 8.23.** Symulacja kształtu pasma  $\nu_{O-H}$  niskotemperaturowego widma kryształu 4-HBA, w ujęciu teorii *silnego sprzężenia*, dla przybliżenia centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych:

- (I) Pasmo „*plus*”, odtwarzające długofalową gałąź pasma  $\nu_{O-H}$ , odpowiadające za przejścia zabronione w centrosymetrycznym dimerze;
- (II) Pasmo „*minus*”, odtwarzające krótkofalową gałąź pasma  $\nu_{O-H}$ , odpowiadające za przejścia dozwolone w centrosymetrycznym dimerze;
- (III) Superpozycja pasm „*plus*” i „*minus*”.

Parametry sprzężenia:  $b_H = 1.6$ ,  $C_0 = 1.5$ ,  $C_1 = -0.4$ ,  $F^+ = 1.0$ ,  $F^- = 0.5$ ,  $\Omega_{O...O} = 100\text{cm}^{-1}$ .  
 Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań  $\nu_{O...O}$  wiązania wodorowego.  
 Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.  
 Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w górnej części rysunku.



Intensywność

II

I

 $\hbar\omega_{O\cdots O}$ 

**Rys. 8.24.** Symulacja kształtu pasma  $\nu_{O-D}$  niskotemperaturowego widma kryształu D-4-HBA, w ujęciu teorii *silnego sprzężenia*, dla przybliżenia centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych:

- (I) Pasma „*plus*”, odtwarzające długofalową gałąź pasma  $\nu_{O-D}$ , odpowiadające za przejścia zabronione w centrosymetrycznym dimerze;
- (II) Pasma „*minus*”, odtwarzające krótkofalową gałąź pasma  $\nu_{O-D}$ , odpowiadające za przejścia dozwolone w centrosymetrycznym dimerze;
- (III) Superpozycja pasm „*plus*” i „*minus*”.

Parametry sprzężenia:  $b_D = 0.3$ ,  $C_0 = 0.6$ ,  $C_1 = -0.2$ ,  $F^+ = 1.0$ ,  $F^- = 0.1$ ,  $\Omega_{O\cdots O} = 100\text{cm}^{-1}$ .  
 Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań  $\nu_{O\cdots O}$  wiązania wodorowego.  
 Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.  
 Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w górnej części rysunku.

## ROZDZIAŁ 9

### KWAS OCTOWY

W dziedzinie problematyki wiązania wodorowego kwas octowy, drugi przedstawiciel szeregu homologicznego kwasów karboksylowych, jest najczęściej obok kwasu mrówkowego badanym kwasem karboksylowym. Olbrzymia ilość prac badawczych, zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych, poświęconych temu najprostszemu układowi molekularnemu tworzącemu w sieci krystalicznej łańcuchy wiązań wodorowych, znajduje swoje odzwierciedlenie w literaturze [181,351-362]. Ponadto centrosymetryczny dimer wiązań wodorowych tworzony przez molekuły kwasu octowego w fazie gazowej i ciekłej, stanowi od kilkadziesiąt lat modelowy układ dimerowy dla kolejnych teorii tłumaczących różne właściwości fizykochemiczne wiązań wodorowych łączących dwie cząsteczki, zaasocjowane w cykliczny układ.

Widma w podczerwieni kwasu octowego czystego izotopowo jak i kryształów trzech jego deuterowych pochodnych tj.  $\text{CD}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOD}$  i  $\text{CD}_3\text{COOD}$ , zarejestrowane w fazie gazowej, ciekłej jak i fazie krystalicznej oraz spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształów izotopomerów kwasu octowego były przedmiotem badań *H. Flakusa* i *A. Tyl* [181]. Rezultaty eksperymentalne pokazały, że natura pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$  kwasu octowego jest znacznie bardziej złożona, aniżeli natura opisanych w **Rozdziale 5** pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$  kwasu mrówkowego. Pomimo łańcuchowego rozkładu wiązań wodorowych w sieci krystalicznej, widma w podczerwieni monokrystalicznych próbek izotopomerów kwasu octowego wykazują charakter dimerowy, przejawiający się w strukturze dwugałęziowej pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$  o charakterystycznym dla układów dimerowych układzie gałęzi widmowych, a także w obserwowanych efektach polaryzacyjnych i temperaturowych. Ponadto całkowicie odmienne od kwasu mrówkowego jest jego zachowanie spektralne towarzyszące przejściu fazowemu ciec-ciało stałe. W przypadku kwasu mrówkowego zaobserwować można było dużą, skokową zmianę własności spektralnych pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$ , związaną ze zmianą stanu skupienia ciec-ciało stałe. W przypadku kwasu octowego brak jest tak drastycznej przemiany widma towarzyszącej zmianie stanu skupienia. Dodatkowo zauważyć można

zaskakujące podobieństwo rozkładów intensywności i struktur subtelnych pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  w analizowanym zakresie spektralnym, w widmach fazy ciekłej i fazy krystalicznej.

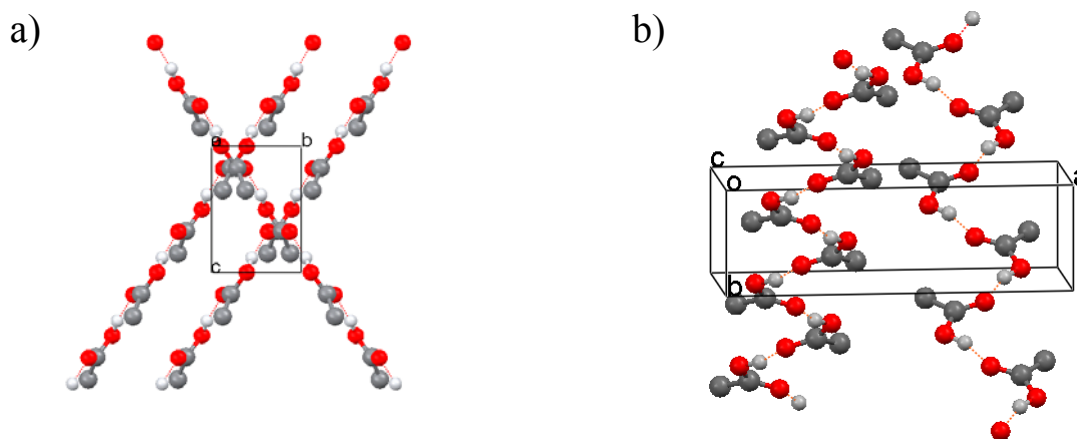
W ramach teorii *silnego sprzężenia*, H. Flakus i A. Tyl dokonali jakościowej i ilościowej interpretacji kształtu konturów oraz efektów spektralnych pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , zaś dimerowy charakter spolaryzowanych widm w podczerwieni kwasu octowego przypisali sprzężeniom ekscytonowym, obejmującym blisko siebie położone wiązania wodorowe należące do sąsiadujących ze sobą łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej [181]. Pomimo analizy i zakończonej sukcesem interpretacji efektów spektralnych, w omawianej pracy nie przedstawiono wyjaśnienia zadziwiającego podobieństwa widm próbek kwasu octowego zmierzonych dla trzech stanów skupienia. Zaskakujące podobieństwo widm podczerwonych kwasu octowego w fazie ciekłej i w fazie krystalicznej przypisano wówczas zachowanej przez stan krystaliczny „swoistej pamięci” ułożenia wiązań wodorowych z fazy ciekłej. Celową zatem wydaje się ponowna weryfikacja zaproponowanej wcześniej interpretacji widm izotopomerów kwasu octowego oraz próba wytłumaczenia wspomnianej zgodności własności spektralnych widm w fazie ciekłej i krystalicznej.

### 9.1. STRUKTURA KRYSTALOGRAFICZNA KWASU OCTOWEGO

Struktura krystalograficzna kwasu octowego została określona, po raz pierwszy, metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w temperaturze 278K w 1958r. przez Jonesa i Templetona [351]. Kolejny pomiar struktury krystalicznej przeprowadzony z użyciem nowocześniejszej aparatury pomiarowej był przeprowadzony przez Nahringbauera w 1970r. [352]. Określenia struktury kwasu octowego metodą dyfrakcji neutronów w temperaturze  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  podjął się Jónsson w 1971r. [353]. Strukturę krystalograficzną kwasu octowego, zdeuterowanego w grupie metylowej i w grupie hydroksylowej -  $\text{CD}_3\text{COOD}$ , wyznaczono metodą dyfrakcji neutronów w temperaturach 4.2 i 12.5K w roku 1978 [354]. Następne badania struktury krystalicznej kwasu octowego przeprowadzono stosunkowo niedawno (1999 r.) w temperaturze 40K pod ciśnieniem atmosferycznym [355]. Najnowsze parametry strukturalne sieci krystalicznej kwasu octowego zostały uzyskane metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, w warunkach wysokiego ciśnienia, odpowiednio 0.2 i 0.46 GPa, przez dwa niezależne zespoły badaczy [356,357].

Kwas octowy krystalizuje w temperaturze  $16.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , w układzie ortorombowym – grupie przestrzennej  $Pna2_1 \equiv C_{2v}^9$ , z parametrami komórki elementarnej:  $a = 13.225(9)\text{ }\text{\AA}$ ,  $b = 3.963(3)\text{ }\text{\AA}$ ,  $c = 5.762(3)\text{ }\text{\AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90.00\text{ }^{\circ}$ ,  $V = 302\text{ }\text{\AA}^3$  [353].

W sieci krystalicznej omawianego związku cząsteczki łączą się silnymi, komplementarnymi wiązaniami wodorowymi,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ , w łańcuchy narastające w przybliżeniu wzdłuż osi krystalograficznej  $c$ . Schemat łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej kwasu octowego przedstawiono na **Rys. 9.1**.



**Rys. 9.1.** Geometria wiązań wodorowych w sieci krystalicznej kwasu octowego:

a – projekcja sieci wzdłuż osi krystalograficznej  $a$

b – projekcja sieci w przybliżeniu wzdłuż osi krystalograficznej  $c$

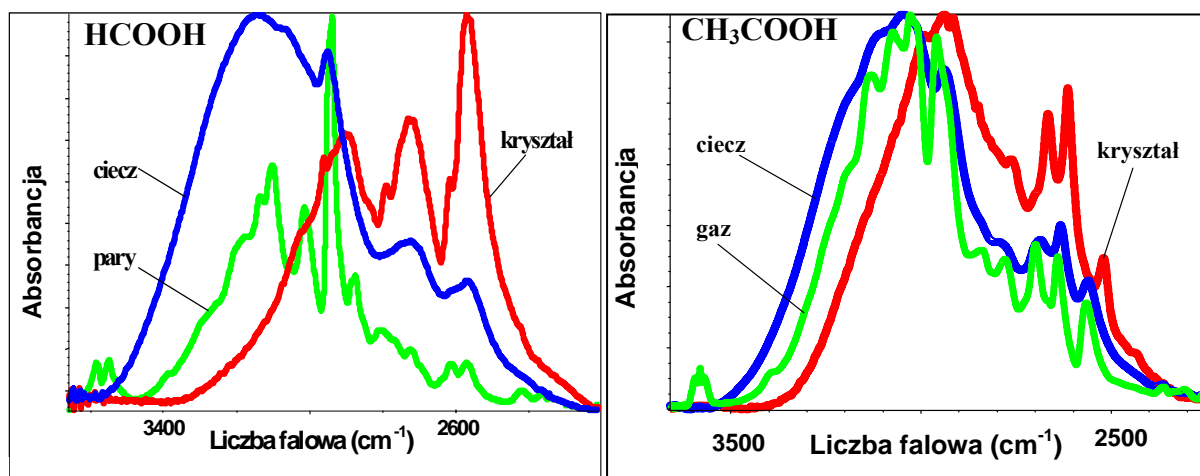
W komórce elementarnej znajdują się cztery molekuły kwasu octowego ( $Z = 4$ ), przy czym przez komórkę elementarną przechodzą dwa translacyjnie nierównocenne łańcuchy wiązań wodorowych. Parametry geometrii wiązań wodorowych przedstawiają się następująco:  $\text{O}-\text{H}$  1.011(15) Å,  $\text{H}\cdots\text{O}$  1.642(13) Å,  $\text{O}\cdots\text{O}$  2.631(8) Å oraz  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  164.8 °.

Kwas octowy wykazuje dalece zbliżone własności krystalograficzne do kwasu mrówkowego. Obydwa kwasy krystalizują w tym samym układzie ortorombowym i grupie przestrzennej  $Pna2_1$ , posiadają cztery cząsteczki w komórce elementarnej, a także asocjują w stanie krystalicznym z utworzeniem łańcuchów wiązań wodorowych. To podobieństwo struktur krystalograficznych dwóch najprostszych kwasów karboksylowych powinno być odzwierciedlone w podobieństwie własności spektralnych obydwu układów, tak pasm protonowych  $\nu_{\text{O-H}}$  jak i deuteronowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{O-D}}$ , a nie jest.



## 9.2. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ SPEKTRALNYCH

Badania spektralne kwasu octowego, czystego izotopowo jak i kryształów trzech jego deuterowych pochodnych:  $\text{CD}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOD}$  i  $\text{CD}_3\text{COOD}$ , objęły pomiary w trzech stanach skupienia: w fazie gazowej, ciekłej jak i fazie krystalicznej. Aby zobrazować odmienne zachowanie spektralne kwasu octowego, towarzyszące przejściu fazowemu ciec-ciało stałe, dla porównania ponownie przedstawiono widma w podczerwieni kwasu mrówkowego w trzech stanach skupienia (**Rys. 9.2**).



**Rys. 9.2** Widma w podczerwieni kwasu mrówkowego oraz octowego w fazie gazowej i ciekłej zmierzone w temperaturze 293K oraz widma w podczerwieni monokrystalicznych próbek kwasu mrówkowego i octowego, zmierzone w temperaturze 273K (kwas mrówkowy) i 283 (kwas octowy) w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{O-H}}$  (wg [181](#)).

Kwas octowy w fazie gazowej jak i w fazie ciekłej, analogicznie jak inne kwasy karboksylowe, tworzy cykliczne, centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych, charakteryzujące się symetrią lokalną  $C_i$  (**Tabela 9.1**). Stąd widma próbek zmierzonych w tych dwóch stanach skupienia wykazują typowy charakter *dimerowy*, odzwierciedlony w dwugałęziowej strukturze subtelnej pasma  $\nu_{\text{O-H}}$  o charakterystycznym układzie gałęzi widmowych. Gałąź krótkofalowa pasma  $\nu_{\text{O-H}}$  ma zwartą postać i charakteryzuje się większą intensywnością integralną aniżeli gałąź długofalowa, mająca postać dobrze wykształconej regularnej progresji widmowej (**Rys. 9.2**).

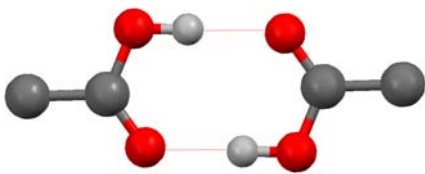
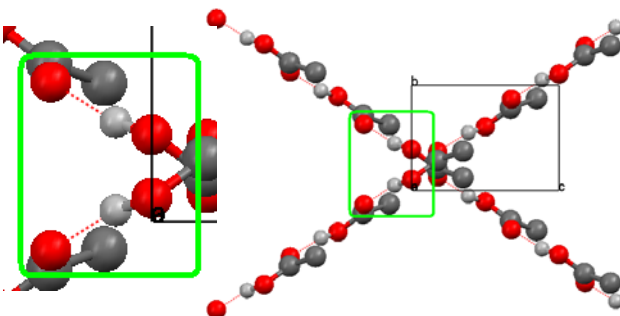
Porównując własności spektralne pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$  monokrystalicznych próbek izotopomerów kwasu octowego, z analogicznymi pasmami w widmach zmierzonych w fazie ciekłej można zauważyć ich zaskakujące podobieństwo. Widmo w podczerwieni fazy krystalicznej kwasu octowego wykazuje dalece zbliżony rozkład intensywności i strukturę subtelną do widma fazy ciekłej i jest ono tylko nieznacznie przesunięte w stronę niższych

częstości względem widma fazy ciekłej. Ten brak silnej, skokowej zmiany kształtu, rozkładu intensywności i struktury subtelnej pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  przy przejściu fazowym ciec-z-ciało stałe sugerowałby, że w stanie stałym widmo podczerwone wiązań wodorowych generowane jest przez zbliżoną jednostkę strukturalną do tej, która występuje w stanie ciekłym, czyli przez centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych. Jednakże, czy w sieci krystalicznej kwasu octowego można wyróżnić takie dimery wiązań wodorowych?

Z **Rys. 9.1a** wynika, że łańcuchy wiązań wodorowych w komórce elementarnej kwasu octowego są względem siebie nachylone (kąt pomiędzy płaszczyznami przechodzącymi przez łańcuchy wiązań wodorowych wynosi  $\sim 70^\circ$ ). Odległość między wiązaniami wodorowymi sąsiadujących łańcuchów jest rzędu  $7\text{\AA}$ . Jak się okazuje, ta odległość pozwala na *boczne* oddziaływania ekscytonowe wiązań wodorowych. W rezultacie oddziaływania ekscytonowe, odpowiedzialne za generowanie widm podczerwonych wiązań wodorowych, nie obejmują sąsiadujących wiązań wodorowych w łańcuchu (tak jak to wynikałoby ze struktury krystalicznej i poprzez analogię z wcześniej zmierzonymi widmami w podczerwieni kwasu mrówkowego), ale zachodzą *bocznie*, obejmując ułożone quasi-równoległe względem siebie wiązania wodorowe należące do dwóch różnych łańcuchów przebiegających przez komórkę elementarną. Rozmieszczenie łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej kwasu octowego wraz z zaznaczonym dimerem, który najprawdopodobniej jest jednostką strukturalną odpowiedzialną za generowanie widm podczerwonych analizowanego układu molekularnego, przedstawiono w **Tabeli 9.1**.

**Tabela 9.1.**

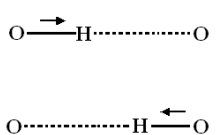
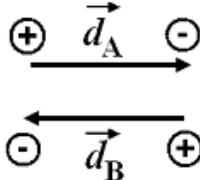
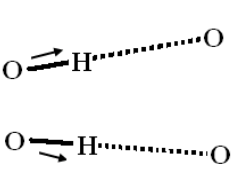
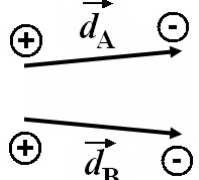
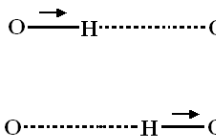
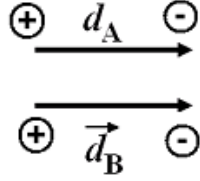
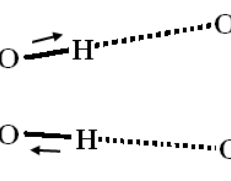
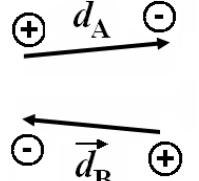
Dimery wiązań wodorowych w fazie ciekłej i w fazie krystalicznej.

Faza ciekła	Faza krystaliczna
dimer o symetrii lokalnej $C_i$	dimer o symetrii lokalnej $C_{2v}$
 <p>dimer o antyrównoległym ułożeniu wiązań wodorowych pomiędzy sąsiadującymi łańcuchami w sieci krystalicznej</p>	 <p>dimer o quasi-równoległym ułożeniu wiązań wodorowych pomiędzy sąsiadującymi łańcuchami w sieci krystalicznej</p>

Z analizy widm wynika, że oddziaływania ekscytonowe odpowiedzialne za powstawanie widma podczerwonego wiązań wodorowych kwasu octowego, obejmują dimer o quasi-równoległym ułożeniu wiązań wodorowych i symetrii lokalnej  $C_{2v}$ , zbliżony do tego, jaki występuje w sieci krystalicznej 3-hydroksybenzaldehydu. A zatem wyjaśnienie *dimerowego* charakteru widm monokryształów kwasu octowego tkwi, tak jak w kryształach 3-hydroksybenzaldehydu, w specyficznym rozmieszczeniu elektrycznych dipolowych momentów przejść " $\vec{d}$ " dla drgań rozciągających wiązania O–H w ich mostkach wodorowych. Opierając się dla opisu oddziaływań pomiędzy wektorami momentów przejść na przybliżeniu *dipol-dipolowym* można wyjaśnić kolejność występowania gałęzi spektralnych (dozwolonej i zabronionej) w pasmach  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  zarówno kryształów jak i fazy ciekłej kwasu octowego. Rozmieszczenie elektrycznych dipolowych momentów przejść w dimerach wiązań wodorowych typu  $C_1$  i  $C_{2v}$  kwasu octowego schematycznie przedstawiono w Tabeli 9.2.

**Tabela 9.2.**

Rozkład wektorów vibracyjnych momentów przejść dla protonowych drgań rozciągających w dimerach wiązań wodorowych.

Dimer o symetrii $C_1$ (faza ciekła $CH_3COOH$ )			Dimer o symetrii $C_{2v}$ (faza krystaliczna $CH_3COOH$ )		
forma drgania normalnego	symetria drgania normalnego	ułożenie dipolowych momentów przejść	forma drgania normalnego	symetria drgania normalnego	ułożenie dipolowych momentów przejść
	$A_G$			$A_1$	
	$A_U$			$B_2$	
Symbolami $\vec{d}_A$ and $\vec{d}_B$ oznaczono wektory momentów przejść.					
Znakami $\oplus$ i $\ominus$ oznaczono ładunki na końcach dipoli.					

Z **Tabeli 9.2** wynika, że składowe pasma  $\nu_{O-H}$  (oraz  $\nu_{O-D}$ ) kwasu octowego w fazie ciekłej są generowane dzięki wzbudzeniu dwóch rodzajów rozciągających drgań protonowych (lub deuteronowych) tj.:

- drgania pełnosymetrycznego, odpowiadającego drganiom protonu „w fazie”, nieaktywnego w podczerwieni. Przejście do stanu  $A_g$ , pełnosymetrycznych drgań protonowych, jest zabronione przez reguły symetrii, aczkolwiek zostaje ono uaktywnione w drodze działania mechanizmu wibronowego [252], generując w ten sposób mniej intensywną, długofalową gałąź pasma  $\nu_{O-H}$  w widmie podczerwonym dimeru;
- drgania niepełnosymetrycznego, odpowiadającego drganiom protonu „w przeciwfazie”, które odnosi się do dozwolonego regułami symetrii przejścia do stanu  $A_u$ , niepełnosymetrycznych drgań protonowych. Drganie to wiąże się z stanem wzbudzonym o wyższej energii (albowiem decydującym oddziaływaniem pomiędzy dipolowymi momentami przejść jest odpychanie) i generuje intensywną gałąź krótkofalową pasma  $\nu_{O-H}$ , w widmie podczerwonym omawianego układu dimerowego.

Za generację pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , kwasu octowego w fazie krystalicznej jest odpowiedzialne wzbudzenie następujących drgań protonowych:

- drgania pełnosymetrycznego, odpowiadającego drganiom protonu „w fazie”, które jest aktywne w podczerwieni. Drganie to odnosi się do dozwolonego regułami symetrii przejścia do stanu  $A_1$  pełnosymetrycznych drgań protonowych, wiąże się z stanem wzbudzonym o wyższej energii (decydującym oddziaływaniem pomiędzy dipolowymi momentami przejść jest odpychanie) a więc generuje intensywną gałąź krótkofalową pasma  $\nu_{O-H}$  w widmie podczerwonym omawianego układu dimerowego;
- drgania niepełnosymetrycznego, odpowiadającego drganiom protonu „w przeciwfazie”, odnoszącego się do zabronionego regułami symetrii przejścia do stanu  $B_2$  niepełnosymetrycznych drgań protonowych w rozważanym dimerze. Przejście to aktywne jest, przede wszystkim, dzięki nierównoległemu wzajemnemu zorientowaniu wiązań wodorowych w dimerze o symetrii  $C_{2v}$ . Przejście do stanu  $B_2$  generuje w ten sposób mniej intensywną, długofalową gałąź pasma  $\nu_{O-H}$  w widmie podczerwonym dimeru.

Przy założeniu modelu *silnego sprzężenia* dla omówionych powyżej *bocznie* sprzężonych ekscytonowo dimerów wiązań wodorowych, gałąź długofalowa pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  jest reprodukowana przez pasmo „*minus*”, związane z quasi-zabronionym przez symetrię wzbudzeniem: (i) pełnosymetrycznych drgań protonowych w dimerze wiązań wodorowych o symetrii  $C_i$ , oraz jednocześnie (ii) niepełnosymetrycznych drgań protonowych w dimerze wiązań wodorowych o symetrii  $C_{2v}$ .

Krótkofalowa gałąź każdego pasma jest natomiast odtwarzana jako pasmo „*plus*”, które wiązać należy z dozwolonym dipolowo przejściem do: (i) stanu niepełnosymetrycznych rozciągających drgań protonowych w dimerze wiązań wodorowych o symetrii  $C_i$  oraz równocześnie (ii) stanu wzbudzonego pełnosymetrycznych drgań protonowych w dimerze wiązań wodorowych o symetrii  $C_{2v}$ . A zatem pasma „*minus*” widm obydwu stanów skupienia mają analogiczny rozkład intensywności, charakteryzujący się dobrze wykształconą, regularną progresją niskiej częstości tworzącą strukturę subtelnej tej gałęzi widmowej, podczas gdy pasma „*plus*” mają postać zwartego, częściowo rozmytego konturu o wyższej częstości [157,241,273].

Opisane podobieństwo własności spektralnych pasm „*plus*” (oraz „*minus*”) generowanych poprzez wzbudzenie dwóch różnych drgań protonowych dla *bocznie* sprzężonych ekscytonowo dimerów wiązań wodorowych,  $C_i$  i  $C_{2v}$ , jest konsekwencją identycznego znaku parametru oddziaływania ekscytonowego, decydującego o położeniu obydwu odpowiadających sobie gałęzi porównywanych pasm [350]. W obydwu stanach skupienia kwasu octowego, w fazie ciekłej oraz w fazie krystalicznej, gałąź krótkofalowa pasma jest generowana przez dozwolone przejście, które w ramach teorii *silnego sprzężenia* odpowiada pasmu „*plus*”, wyliczanemu dla dodatniej wartości parametru oddziaływania ekscytonowego  $C_0$ . Natomiast gałąź długofalowa każdego z pasm, reprezentująca przejście zabronione lub quasi-zabronione, jest reprodukowana dla ujemnej wartości parametru  $C_0$  przez dimerowe pasmo „*minus*”. Stąd podobieństwo widm ciekłego i krystalicznego kwasu octowego. Przedstawiona powyżej koncepcja różni się od tej z pracy Flakusa i Tyl [181] gdzie wspomniane podobieństwo widm w fazie stałej przypisywano zachowanej przez stan krystaliczny „swoistej pamięci” ułożenia wiązań wodorowych z fazy ciekłej. Należy zauważyć jednakże, że w czasie pomiarów i analizy spolaryzowanych widm w podczerwieni kwasu mrówkowego nie znane jeszcze były fakty eksperymentalne dotyczące kryształów 3-HBA i 4-HBA.

Przedstawiona powyżej koncepcja oddziaływań ekscytonowych, obejmujących dimery o *bocznym* ułożeniu wiązań wodorowych, w pełni wyjaśnia dyskutowane od lat podobieństwo

własności spektralnych widm kwasu octowego w fazie ciekłej i krystalicznej. Należy jednakże poddać rozważeniu jeszcze jedną kwestię, a mianowicie: co jest przyczyną różnicy w spektralnym zachowaniu się kwasu mrówkowego i octowego w fazie krystalicznej? Dlaczego kryształy kwasu mrówkowego, pomimo podobieństwa struktury krystalograficznej do kwasu octowego, generują widma o układzie gałęzi widmowych typowej dla łańcuchów? Kluczem w zrozumieniu rejestrowanej różnicy we własnościach spektralnych kwasu mrówkowego i octowego jest struktura elektronowa. Grupa metylowa, wyciągając elektrony z cząsteczki kwasu octowego, niejako zaburza przepływ ładunku wewnątrz samej molekuly i pomiędzy związanymi wodorowo molekułami. W rezultacie osłabiony zostaje mechanizm *oddziaływań kooperatywnych*, obejmujący wiązania wodorowe tego samego łańcucha, natomiast uprzywilejowany zostaje wibronowy mechanizm oddziaływań kooperatywnych pomiędzy sąsiadującymi łańcuchami wiązań wodorowych.

### 9.3. PODSUMOWANIE

Przeanalizowane powyżej efekty spektralne dotyczące fazy ciekłej i fazy krystalicznej kwasu octowego oraz 3-HBA i 4-HBA pokazują, że niezależnie od ułożenia wiązań wodorowych w sąsiadujących łańcuchach (quasi-równoległe czy quasi-antyrównoległe) o własnościach spektralnych pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  decyduje dimer wiązań wodorowych o *bocznym* ułożeniu jednostek monomerycznych o symetrii lokalnej  $C_i$  lub  $C_{2v}$ . Widma w podczerwieni generowane przez omawiane dwa typy *bocznie* sprzężonych ekscytonowo dimerów charakteryzują się podobnym kształtem, strukturą subtelną i analogiczną kolejnością występowania gałęzi spektralnych (dozwolonej i zabronionej) w pasmach  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ .

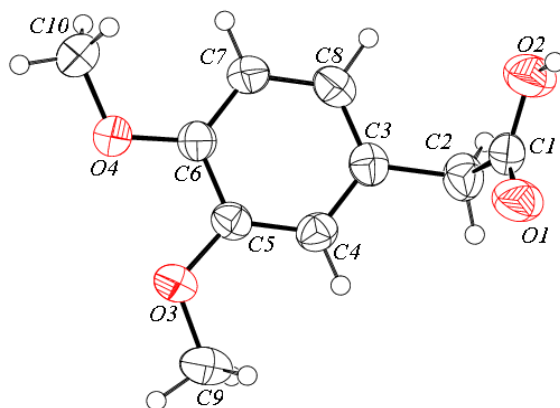
## ROZDZIAŁ 10

### KWAS 3,4-DIMETOKSYFENYLOOCTOWY

#### 10.1. STRUKTURA KRYSTALOGRAFICZNA KWASU 3,4-DIMETOKSYFENYLOOCTOWEGO (3,4-DMPAA)

Badania struktury krystalicznej kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego (z ang. 3,4-*dimethoxyphenylacetic acid* – 3,4-DMPAA) były przeprowadzone metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w temperaturze 293K przez Chopra, Choudhury i Row'a w 2003r. [363].

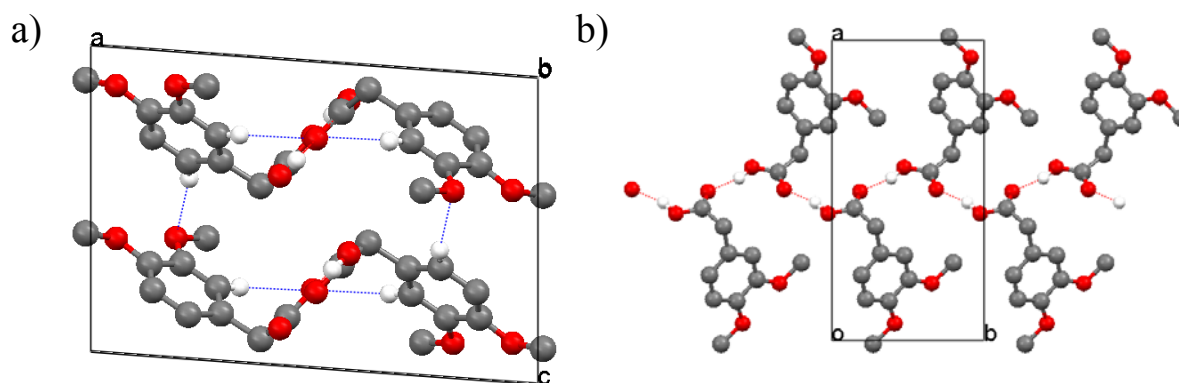
Kwas 3,4-dimetoksyfenylooctowy jest białą substancją stałą o temperaturze topnienia 96-98 °C. W molekułe tego kwasu grupa karboksylowa przyłączona jest do rodnika fenylooctowego, przez co sąsiaduje ona z układem sprzężonych wiązań  $\pi$ . Budowę molekuly kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego zaprezentowano na **Rys. 10.1**.



**Rys. 10.1.** Struktura molekularna kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego. Atomy zaznaczono elipsami drgań termicznych z prawdopodobieństwem 50%; atomy tlenu zaznaczono kolorem czerwonym.

Kryształ kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego należy do układu jednoskośnego. Grupa symetrii przestrzennej kryształu to  $P2_1/c$ . Komórkę elementarną charakteryzują następujące parametry sieci:  $a = 14.258(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.185(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.773(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 94.157(5)^\circ$ . Objętość komórki elementarnej wynosi  $998.5(5) \text{ \AA}^3$ . Pojedyncza komórka elementarna kryształu molekularnego zawiera cztery translacyjnie nierównocenne molekuly ( $Z = 4$ ).

Podstawową jednostką strukturalną w rozważanym kryształcie kwasu karboksylowego są cztery, translacyjnie nierównocenne molekuly połączone ze sobą czterema komplementarnymi, silnymi wiązaniami wodorowymi O–H $\cdots$ O. Schemat łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej 3,4-DMPAA przedstawiono na **Rys. 10.2**.



**Rys. 10.2.** Rozmieszczenie łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej 3,4-DMPAA:

- a** – projekcja sieci wzdłuż osi krystalograficznej *b* (kolorem niebieskim oznaczono wiązania wodorowe C–H $\cdots$ O)
- b** – projekcja sieci wzdłuż osi krystalograficznej *c* (kolorem czerwonym oznaczono wiązania wodorowe O–H $\cdots$ O)

Łańcuchy wiązań wodorowych w komórce elementarnej 3,4-DMPAA rozciągają się wzdłuż osi krystalograficznej *b*. Dodatkowo w sieci krystalicznej omawianego kwasu występują słabe oddziaływania o charakterze niekonwencjonalnych wiązań wodorowych typu C–H $\cdots$ O, pomiędzy atomami węgla pierścienia benzenowego a atomami tlenu, odpowiednio grupy metoksyłowej i karbonyłowej, co przedstawia **Rys. 10.2**. Te słabe niekonwencjonalne wiązania wodorowe, C–H $\cdots$ O, tworzą helikalne spirale układające się wzdłuż osi krystalograficznej *b* kryształu.

Parametry geometrii wiązań wodorowych w kryształcie 3,4-DMPAA zostały zamieszczone w **Tabeli 10.1**.

**Tabela 10.1.**

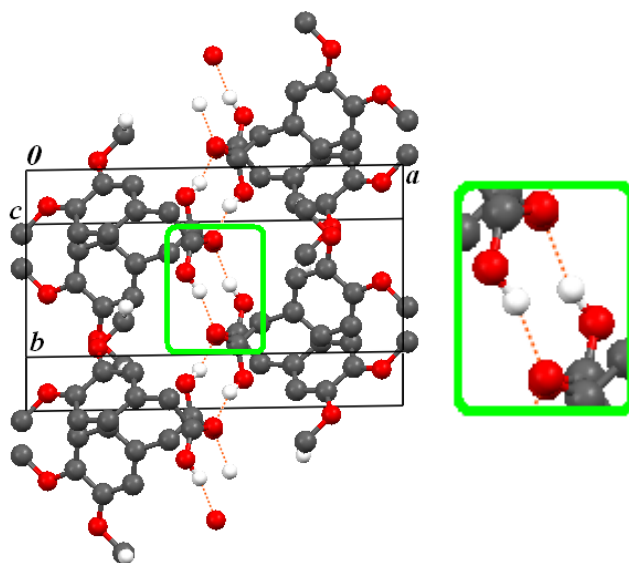
Geometria wiązań wodorowych (Å, °)

<i>D</i> – <i>H</i> ⋯ <i>A</i>	<i>D</i> – <i>H</i>	<i>H</i> ⋯ <i>A</i>	<i>D</i> ⋯ <i>A</i>	<i>D</i> – <i>H</i> ⋯ <i>A</i>
O2 – H20⋯O1 <sup>i</sup>	0.945 (3)	1.734 (3)	2.651 (2)	163.0 (3)
C4 – H4⋯O1 <sup>ii</sup>	0.940 (15)	2.583 (16)	3.473 (2)	158.2 (12)
C8 – H8⋯O3 <sup>iii</sup>	0.977 (15)	2.592 (15)	3.537 (2)	162.7 (13)

Operacje symetrii: (i) 1–*x*, ½ +*y*, ½ –*z*; (ii) 1–*x*, *y*–½, ½–*z*; (iii) *x*, ½–*y*, *z*–½.



Kwas 3,4-dimetoksyfenylooctowy jest kolejnym, niezwykle ciekawym układem molekularnym biorąc pod uwagę strukturę krystaliczną i obserwowane efekty spektralne. Analizując rozkład przestrzenny wiązań wodorowych w komórce elementarnej omawianego kwasu można zauważyć, że łańcuchy wiązań wodorowych są rozmieszczone w taki sposób, że leżące obok siebie dwa wiązania wodorowe należące do dwóch różnych, sąsiadujących łańcuchów wiązań wodorowych, są związane ze sobą poprzez operację środka symetrii. Efektem tego specyficznego rozmieszczenia łańcuchów w kryształach jest lokalny dimer, o quasi-antyrównoległym ułożeniu wiązań wodorowych, utworzony między sąsiadującymi łańcuchami w komórce elementarnej, który na **Rys. 10.3** zaznaczono kwadratem.



**Rys. 10.3.** Rzut komórki elementarnej 3,4-DMPAA przedstawiający rozmieszczenie łańcuchów wiązań wodorowych. Protony, nieuczestniczące w wiązaniach wodorowych, zostały usunięte dla przejrzystości rysunku.

Wobec powyższego należałoby się zastanowić, czy jednostką strukturalną odpowiedzialną za generowanie widm w podczerwieni kryształów 3,4-DMPAA jest wodorowo związany łańcuch czy też dimer o antyrównoległym ułożeniu wiązań wodorowych. Kolejno, czy najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe, decydujące o charakterze powstające widma podczerwonego, występują między wiązaniami wodorowymi w każdym indywidualnym łańcuchu, czy może dominują oddziaływania *boczne* pomiędzy łańcuchami? Czy rozważany układ molekularny wykazuje własności spektralne typowe dla układów łańcuchowych wiązań wodorowych czy może dla cyklicznych dimerów wiązań wodorowych? Aby znaleźć odpowiedź na powyżej wymienione pytania, należy przeanalizować efekty spektralne zaobserwowane w widmach podczerwonych dyskusowanego układu molekularnego.

## 10.2. WYNIKI POMIARÓW WIDM W PODCZERWIENI 3,4-DMPAA

### 10.2.1. Badania wstępne

Badany związek rozpuszcza się w niepolarnych rozpuszczalnikach, tj. w  $\text{CCl}_4$ , wobec tego wstępne badania objęły pomiar widma podczerwonego czystego izotopowo 3,4-DMPAA w roztworze w czterochlorku węgla, w zakresie częstości drgań rozciągających  $\nu_{\text{O-H}}$ . Wyniki pomiarów zaprezentowano na **Rys. 10.4**.

Następnym stadium badań spektroskopowych był pomiar widma polikrystalicznej próbki 3,4-DMPAA, w pastylce KBr, w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu. Wyniki zarejestrowane dla próbki czystej izotopowo przedstawiono na **Rys. 10.5**. Na tym rysunku zaprezentowano także widmo Ramana, na podstawie którego dokonano identyfikacji pasm  $\nu_{\text{C-H}}$ .

Widmo wiązania wodorowego 3,4-DMPAA, zmierzone w roztworze w  $\text{CCl}_4$ , charakteryzuje się dalece podobnym kształtem pasma, rozkładem intensywności jak i swoim położeniem, w stosunku do widm podczerwonych innych kwasów karboksylowych, rozpuszczonych w niepolarnych rozpuszczalnikach [174-179]. Omawiane widmo posiada dwie gałęzie spektralne: gałąź krótkofalową zlokalizowaną w zakresie częstości 3450–3000  $\text{cm}^{-1}$  i gałąź długofalową leżącą odpowiednio w zakresie 3000–2300  $\text{cm}^{-1}$ . Linia spektralna leżąca przy częstości 3529  $\text{cm}^{-1}$  jest typowa dla widm w podczerwieni kwasów karboksylowych i pochodzi od drgań rozciągających wolne grupy hydroksylowe. Własności tego pasma wskazują, że w roztworze istnieją jedynie dimery wiązań wodorowych.

Struktura subtelna i rozkład intensywności gałęzi krótko- i długofalowej pasma  $\nu_{\text{O-H}}$  polikrystalicznej próbki 3,4-DMPAA, wykazują daleko idące podobieństwo do widma wiązania wodorowego 3,4-DMPAA zmierzonego w roztworze w  $\text{CCl}_4$ . Ten fakt pozwala przypuszczać, że o mechanizmie generacji obydwu rozpatrywanych widm podczerwonych decyduje podobna jednostka strukturalna, którą jest dimer wiązań wodorowych.

### 10.2.2. Spolaryzowane widma kryształów 3,4-DMPAA

Istotnym etapem badań spektralnych molekuł 3,4-DMPAA były pomiary widm w podczerwieni monokryształów rozważanego układu, w świetle spolaryzowanym i w szerokim zakresie temperatur, związku czystego izotopowo oraz po częściowej wymianie izotopowej H/D.

Efekt wpływu kierunku polaryzacji światła podczerwonego na widma podczerwone monokrystalicznych próbek 3,4-DMPAA, zmierzone w temperaturze pokojowej w zakresie protonowych drgań rozciągających,  $\nu_{O-H}$ , dla ściany krystalograficznej *ab*, przedstawiono na **Rys. 10.6**. Widma tych samych próbek zarejestrowane w analogicznych warunkach pomiarowych, w temperaturze ciekłego azotu, zaprezentowano na **Rys. 10.7**.

Spolaryzowane widma monokryształów 3,4-DMPAA, po częściowej wymianie izotopowej H/D w obrębie mostków wodorowych, w zakresie częstości pasm *szczątkowych*  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , zmierzone w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze ciekłego azotu, zaprezentowano kolejno na **Rys. 10.8** i na **Rys. 10.9**.

Porównanie własności spektralnych najbardziej intensywniej składowej polaryzacyjnej pasma  $\nu_{O-H}$  widm kryształów 3,4-DMPAA czystego izotopowo, zmierzonych w dwóch różnych temperaturach, 293K i 77K, zaprezentowano na **Rys. 10.10**. Podobne zestawienie, prezentujące wpływ zmian temperatury na strukturę subtelną pasm *szczątkowych* protonowych i deuteronowych, dla próbek rozcieńczonych izotopowo deuterem w obrębie mostków wodorowych, przedstawiono na **Rys. 10.11**.

### 10.3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Analiza wyników badań spektralnych polikrystalicznych oraz monokrystalicznych próbek 3,4-DMPAA pozwala zauważyć nietypowy dla łańcuchowych układów wiązań wodorowych kształt struktury subtelnej pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  w widmach podczerwonych tej substancji. Krótkofalowa gałąź pasma protonowych drgań rozciągających charakteryzuje się zwartą strukturą i wysoką intensywnością w porównaniu z długofalową częścią omawianego pasma, charakteryzującą się regularną progresją i znacznie niższą intensywnością. Można więc przypuszczać, że kształt widma wiązania wodorowego w zakresie pasma  $\nu_{O-H}$  kryształów 3,4-DMPAA wiąże się z istnieniem w sieci krystalicznej, zauważalnych spektroskopowo układów dimerów wiązań wodorowych, będących efektywnymi nośnikami własności spektralnych tych układów. Wobec powyższego nasuwa się pytanie: czy własności spektralne: polaryzacyjne, temperaturowe i izotopowe H/D obserwowane dla czystego izotopowo 3,4-DMPAA jak i po częściowej wymianie protonów na deuterony w mostkach wodorowych, mogą być wynikiem tego, że widma generowane są przez dimery wiązań wodorowych a nie przez łańcuchy tworzące sieć krystaliczną tego układu?

### 10.3.1. Efekty dichroizmu liniowego w pasmach $\nu_{O-H}$ i $\nu_{O-D}$

Struktura pasma protonowych drgań rozciągających w części długofalowej jest zaburzona przez linie pochodzące od drgań rozciągających wiązania C-H. Wstępna analiza efektów polaryzacyjnych pokazuje, że pasma  $\nu_{C-H}$  wykazują odmienne własności dichroizmu liniowego, aniżeli pasma  $\nu_{O-H}$ . W związku z tym, rozpatrując efekty polaryzacyjne obserwowane w paśmie  $\nu_{O-H}$ , pominięto efekty dotyczące wspomnianych pasm  $\nu_{C-H}$ .

Podstawowy efekt polaryzacyjny, obserwowany w widmach monokrystalicznych próbek bezwodnego 3,4-DMPAA mierzonych dla dwóch wzajemnie prostopadłych orientacji wektora elektrycznego wiązki światła podczerwonego, związany jest z orientacją wektora pola elektrycznego  $E$  promieniowania podczerwonego względem przestrzennie zorientowanych łańcuchów molekularnych w sieci krystalicznej. Składową widma podczerwonego o największej intensywności integralnej rejestrowano przy polaryzacji wektora elektrycznego  $E$  światła podczerwonego równoległej do osi krystalicznej  $b$ , tj. osi wzdłuż której leżą łańcuchy wiązań wodorowych. Zmiana orientacji wektora  $E$  o  $90^\circ$  (polaryzacja światła podczerwonego prostopadle do wiązań wodorowych, tj. wzdłuż osi krystalograficznej  $a$ ) znacznie obniżyła intensywność mierzonej komponenty widma podczerwonego.

Porównanie względnych intensywności gałęzi spektralnych tworzących pasma  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , w widmach rejestrowanych dla różnych polaryzacji wiązki światła podczerwonego, pozwala zauważyć brak istotnych dowodów świadczących o skokowej zmianie kierunku wektora wibracyjnego momentu przejścia wewnątrz analizowanych pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ . Zmianie polaryzacji światła podczerwonego względem sieci wiązań wodorowych w kryształach 3,4-DMPAA towarzyszy niemal identyczna, proporcjonalna dystrybucja intensywności obydwu gałęzi spektralnych. Obserwowany efekt polaryzacyjny jest więc typowy dla widm centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych.

### 10.3.2. Efekty temperaturowe w widmach kryształów 3,4-DMPAA

Porównanie widm podczerwonych polikrystalicznej próbki bezwodnego 3,4-DMPAA oraz monokryształów 3,4-DMPAA w zakresie pasma  $\nu_{O-H}$  próbki czystej izotopowo, jak i w zakresie *szczątkowych* pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  związku po rozcieńczeniu izotopowym, zmierzonych w dwóch temperaturach (293K i 77K), pozwala zauważyć ewolucję intensywności obydwu składowych pasm, zachodzącą wraz z obniżaniem temperatury.

Należy zauważyć, że obserwowana ewolucja intensywności komponent pasm nie jest jednakowa, a mianowicie intensywność gałęzi krótkofalowej maleje, natomiast gałęzi długofalowej rośnie. Ponadto chłodzeniu kryształu towarzyszy zauważalne zwężenie gałęzi krótkofalowej. Obniżanie temperatury powoduje także wyostrenie linii spektralnych w całym zakresie widmowym. Analogiczny efekt temperaturowy jest widoczny w paśmie deuteronowych drgań rozciągających,  $\nu_{O-D}$ . Pasma to składa się z dwóch składowych i charakteryzuje się znacznie mniejszą szerokością w porównaniu z pasmem  $\nu_{O-H}$ .

### 10.3.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów 3,4-DMPAA

Wymianie izotopowej protonów na deuterony w mostkach wodorowych próbki 3,4-DMPAA towarzyszą typowe efekty związane z pojawieniem się w widmie nowego pasma  $\nu_{O-D}$  charakteryzującego się niższą częstością (około 1.35 razy), mniejszą szerokością i mniejszą intensywnością integralną, w stosunku do odpowiednich parametrów charakteryzujących pasma protonowych drgań rozciągających  $\nu_{O-H}$ . Pasma deuteronowych drgań rozciągających,  $\nu_{O-D}$ , o bardzo uproszczonej strukturze subtelnej, składa się z dwóch linii spektralnych występujących przy częstościach  $2226\text{ cm}^{-1}$  i  $2088\text{ cm}^{-1}$  (**Rys. 10.9**). Pasma  $\nu_{O-D}$  w swoim kształcie jest dalece podobne do pasm  $\nu_{O-D}$  innych kwasów karboksylowych.

W widmie kryształu 3,4-DMPAA, w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-D}$ , obserwuje się efekty dichroizmu liniowego i efekty temperaturowe jakościowo podobne do efektów występujących w odpowiadających im pasmach zmierzonych dla czystych izotopowo próbek. Ponadto analizując własności polaryzacyjne w zakresie gałęzi krótkofalowej pasma  $\nu_{O-D}$ , można zauważyć występowanie dubletowych rozszczepień linii spektralnych, będących atrybutem wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych, zachodzących pomiędzy translacyjnie nierównocennymi wiązaniami wodorowymi występującymi w każdej komórce elementarnej sieci krystalicznej. Te zauważalne efekty rozszczepień *Davydowa* są wynikiem sprzężeń ekscytonowych występujących pomiędzy dimerami wiązań wodorowych w komórce elementarnej połączonymi operacją obrotu wokół dwukrotnej osi śrubowej.

Obniżanie temperatury powoduje wzrost intensywności całego pasma  $\nu_{O-D}$ , przy czym część krótkofalowa zwiększa swą intensywność w mniejszym stopniu niż długofalowa część pasma. Ponadto podczas chłodzenia kryształu obserwuje się przesuwanie składowych pasma  $\nu_{O-D}$  w dwa przeciwne kierunki tj. linia spektralna o częstości  $2269\text{ cm}^{-1}$  w kierunku niższych częstości, natomiast komponenta o maksimum  $2075\text{ cm}^{-1}$  przesuwa się w kierunku wyższych częstości.

*Szczątkowe* pasmo  $\nu_{O-H}$ , częściowo zniekształcone przez linie spektralne pochodzące od drgań rozciągających C-H, tylko w niewielkim stopniu różni się swoją strukturą subtelną od odpowiednich pasm próbek czystych izotopowo. Nawet przy bardzo dużym stopniu wymiany izotopowej H/D (10% H, 90% D) omawiane pasmo wykazuje identyczne własności temperaturowe i polaryzacyjne jak pasmo  $\nu_{O-H}$  czystego izotopowo kryształu. Ta niezmienność własności spektralnych pasma *szczątkowego*  $\nu_{O-H}$  świadczy niewątpliwie o nielosowym rozkładzie jednakowych izotopów wodoru między wiązania wodorowe w sieci krystalicznej 3,4-DMPAA. A zatem występujące tu zjawisko *samoorganizacji izotopowej* H/D prowadzi do grupowania się identycznych izotopów wodoru pomiędzy sąsiadującymi łańcuchami wiązań wodorowych, z utworzeniem *domen* o identycznym składzie izotopowym.

Biorąc pod uwagę rozmieszczenie wiązań wodorowych w komórce elementarnej 3,4-DMPAA można twierdzić, że najsilniejsze *dynamiczne oddziaływania kooperatywne*, dzięki którym istnieją siły przytrzymujące identyczne izotopy obok siebie, dotyczą lokalnych dimerów występujących pomiędzy translacyjnie nierównocennymi łańcuchami wiązań wodorowych. Tak więc rozkład izotopów wodoru w pojedynczym łańcuchu wiązań wodorowych 3,4-DMPAA jest całkowicie przypadkowy, natomiast koordynacja w grupowaniu się jednakowych izotopów dotyczy wiązań wodorowych należących do sąsiadujących łańcuchów.

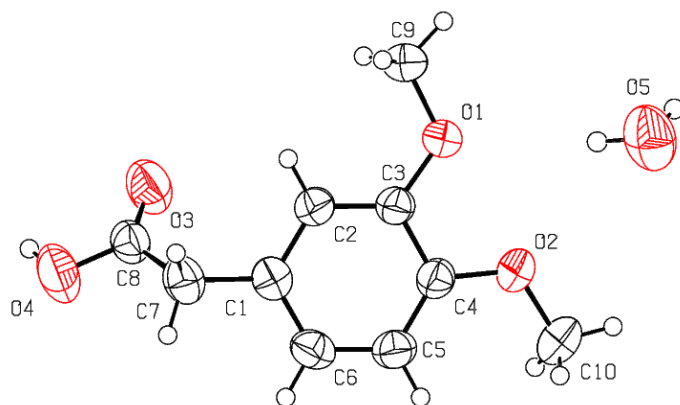
#### 10.4. MONOHYDRAT KWASU 3,4-DIMETOKSYFENYLOOCTOWEGO

##### 10.4.1. Struktura krystalograficzna monohydratu kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego (3,4-DMPAA·H<sub>2</sub>O)

Struktura krystalograficzna monohydratu kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego (3,4-DMPAA·H<sub>2</sub>O) została określona metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w temperaturze 298K przez *Hachulę* i współpracowników. Wyniki badań krystalograficznych zostały zamieszczone w bazie danych *CCDC* [364], a artykuł poświęcony strukturze krystalograficznej omawianego związku opublikowano w czasopiśmie naukowym *Acta Crystallographica* w 2008 roku [365]. Kryształy 3,4-DMPAA·H<sub>2</sub>O, o wymiarach odpowiednich do badań rentgenowskich, zostały wyhodowane z mieszaniny rozpuszczalników aceton-woda (1:1 v/v). Dyfraktogram pokazał, że bezwodny 3,4-DMPAA, jako jeden z nielicznych prostych kwasów karboksylowych, asocjuje w wodzie zwykłej jak i w wodzie ciężkiej, z utworzeniem monohydratu.

Istnienie związanych wodorowo kompleksów 3,4-DMPAA i wody wskazywały widma w podczerwieni polikrystalicznych próbek bezwodnego 3,4-DMPAA, poddanego wymianie izotopowej H/D poprzez odparowanie z D<sub>2</sub>O. Pomiar struktury krystalograficznej rozważanego układu molekularnego był konieczny ze względu na brak danych krystalograficznych odnośnie uwodnionego 3,4-DMPAA.

Monohydrat kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego ma postać białej substancji stałej, która krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie symetrii  $P2_1/n$ . Parametry komórki elementarnej wyznaczone w temperaturze 298K przedstawiają się następująco:  $a = 11.362(2)$  Å,  $b = 7.5474(15)$  Å,  $c = 13.029(3)$  Å,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 90.8(3)^\circ$ . Objętość komórki elementarnej jest równa  $1117.1(4)$  Å<sup>3</sup>. Komórka elementarna zawiera 4 molekuły kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego i cztery molekuły wody ( $Z=4$ ). Jednostka asymetryczna rozważanej substancji zawiera jedną molekułę 3,4-DMPAA i jedną molekułę wody (**Rys. 10.12**).



**Rys. 10.12.** Struktura molekularna 3,4-DMPAA·H<sub>2</sub>O. Atomy zaznaczono elipsami drgań termicznych z prawdopodobieństwem 50%; atomy tlenu zaznaczono kolorem czerwonym.

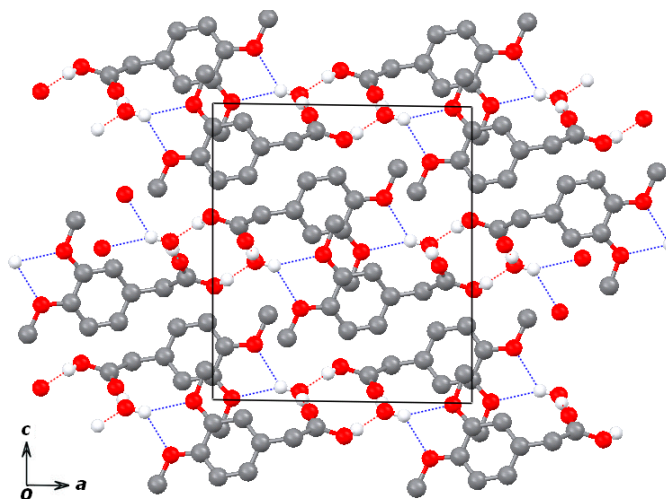
Wewnątrzcykliczne wiązania pierścienia benzenowego C-C molekuły 3,4-DMPAA·H<sub>2</sub>O wykazują pewną asymetrię, natomiast wartości poszczególnych wewnątrzcyklicznych kątów *ipso* pierścienia benzenowego nieco różnią się od idealnej wartości 120°. Geometria całej molekuły monohydratu kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego została przedstawiona w **Tabeli 10.2**.

**Tabela 10.2.**Wybrane parametry geometrii molekuly 3,4-DMPAA·H<sub>2</sub>O (Å, °)

Długości wiązań [Å]		Kąty [°]			
C1—C2	1.407 (2)	C6—C1—C2	118.45 (15)	C8—O4—H10	109 (2)
C2—C3	1.391 (2)	C1—C2—C3	121.06 (14)	O1—C3—C2	125.71 (13)
C3—C4	1.417 (2)	C2—C3—C4	119.77 (15)	O1—C3—C4	114.51 (13)
C4—C5	1.382 (2)	C3—C4—C5	119.36 (14)	O2—C4—C5	125.97 (14)
C5—C6	1.407 (3)	C4—C5—C6	120.34 (15)	O2—C4—C3	114.67 (15)
C6—C1	1.390 (2)	C5—C6—C1	121.01 (16)	O3—C8—O4	122.08 (17)
O1—C3	1.383 (2)	C8—C7—C1	115.40 (13)	O3—C8—C7	124.58 (16)
O2—C4	1.387 (19)	C9—O1—C3—C4	178.38 (14)	O4—C8—C7	113.32 (15)
O3—C8	1.207 (2)	C10—O2—C4—C3	-176.53 (16)	C6—C1—C7—C8	-115.66 (17)
O4—C8	1.321 (2)	O1—C3—C4—O2	0.2 (2)	C2—C1—C7—C8	65.7 (2)

Molekuły kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego są wzajemnie połączone, w przybliżeniu wzdłuż osi krystalograficznej *b*, przez przeplatające się molekuly wody, które pełnią rolę zarówno donorów jak i akceptorów protonu do atomów tlenu grup karboksylowych. Ponadto każda molekula rozpuszczalnika jest donorem w wiązaniu wodorowym do atomów tlenu grupy metoksyłowej należących do sąsiadującej molekuly kwasu karboksylowego. A zatem każda molekula wody jest związana wodorowo z trzema molekulami DMPAA. Kolejno każda molekula kwasu jest wodorowo związana z trzema molekulami wody. Rezultatem tych oddziaływań jest tworzenie systemów wiązań wodorowych, które można opisać w ujęciu teorii grafów [366-368] a mianowicie: (i) wiązania wodorowe O4—H10···O5 (*x*+1, *y*, *z*) i O5—H15O···O3(-*x*+1, -*y*, -*z*+1) generują centrosymetryczny motyw  $R^4_4(12)$  występujący równoległe do osi krystalograficznej *c*, zawierający dwie molekuly wody i dwie molekuly kwasu (**Rys. 10.13**); (ii) dwucentrowe wiązanie wodorowe, występujące pomiędzy atomem tlenu cząsteczki wody O5—H25O i atomami tlenu grupy karboksylowej O1 i O2, tworzy motyw  $R^2_1(5)$ , który jest położony wzdłuż osi krystalograficznej *a* i obejmuje jedną molekulę wody i jedną molekulę kwasu (**Rys. 10.13**).





**Rys. 10.13.** Projekcja sieci krystalicznej 3,4-DMPAA·H<sub>2</sub>O wzdłuż osi krystalograficznej *b*, przedstawiająca systemy wiązań wodorowych,  $R_4^4(12)$  (oznaczone kolorem czerwonym) i  $R_2^2(5)$  (oznaczone kolorem niebieskim). Atomy wodoru, nieuczestniczące w tworzeniu wiązań wodorowych, dla przejrzystości rysunku pominięto.

Wymienione powyżej motywy wiązań wodorowych tworzą trójwymiarową sieć, opisaną zgodnie z teorią grafów [366-368], za pomocą systemów wiązań wodorowych  $R_4^4(20)$  i  $R_4^4(22)$ .

Opierając się na długościach wiązań wodorowych (**Tabela 10.3**) wiadomo, że wiązanie wodorowe O—H···O pomiędzy wodą i atomami tlenu grupy karboksylowej jest nieco silniejsze [O3···O5 2.746(2) Å; O4···O5 2.612(2) Å] w porównaniu z wiązaniem wodorowym, obejmującym atomy tlenu molekuly wody i grup metoksyowych [O1···O5 3.0388(18) Å; O2···O5 2.915(2) Å].

**Tabela 10.3.**

Geometria wiązań wodorowych (Å, °)

<i>D-H···A</i>	<i>D-H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D-H···A</i>
O4—H1O···O5 <sup>i</sup>	0.95 (3)	1.70 (3)	2.614 (2)	161 (3)
O5—H15O···O3 <sup>ii</sup>	0.87 (3)	1.88 (3)	2.748 (2)	172 (2)
O5—H25O···O2	0.85 (3)	2.26 (3)	2.915 (2)	134 (19)
O5—H25O···O1	0.85 (3)	2.26 (3)	3.039 (18)	152 (2)

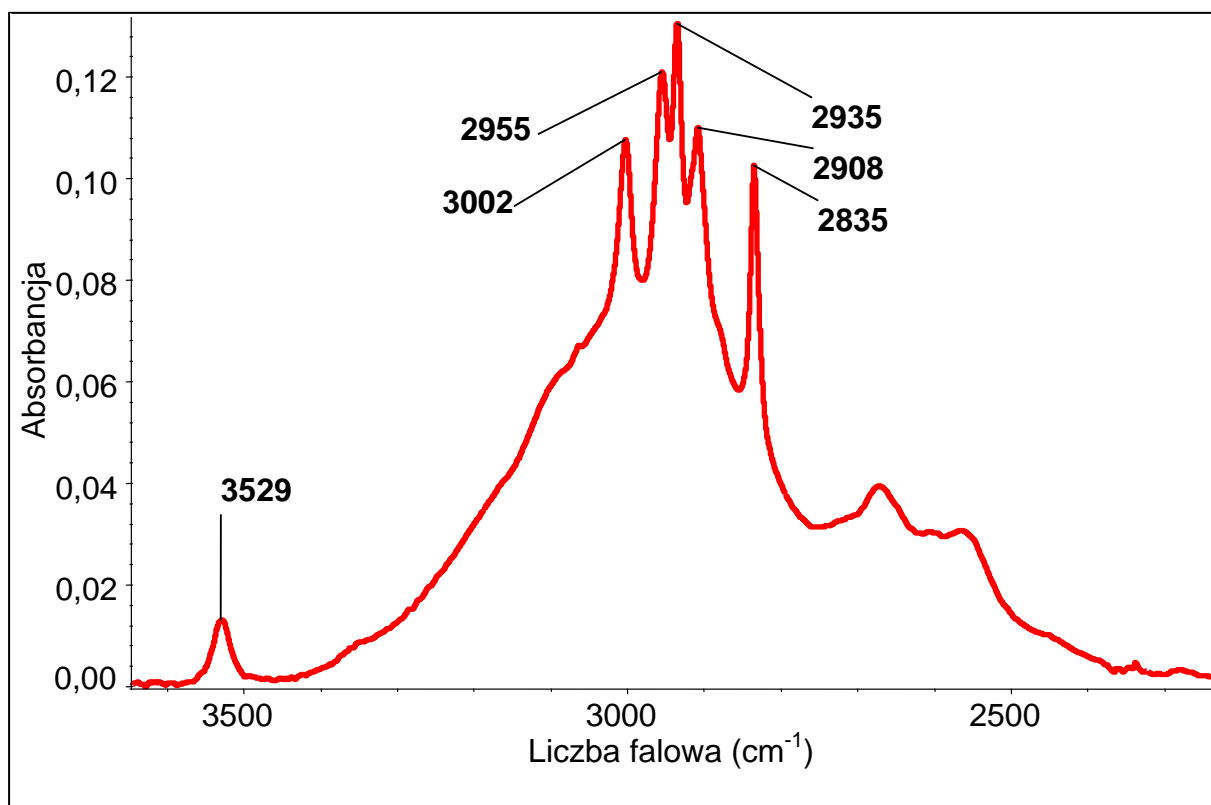
Operacje symetrii: (i)  $x+1, y, z$ ; (ii)  $-x+1, -y, -z+1$ .

#### 10.4.2. Porównanie własności spektralnych widm w podczerwieni 3,4-DMPAA i 3,4-DMPAA·H<sub>2</sub>O

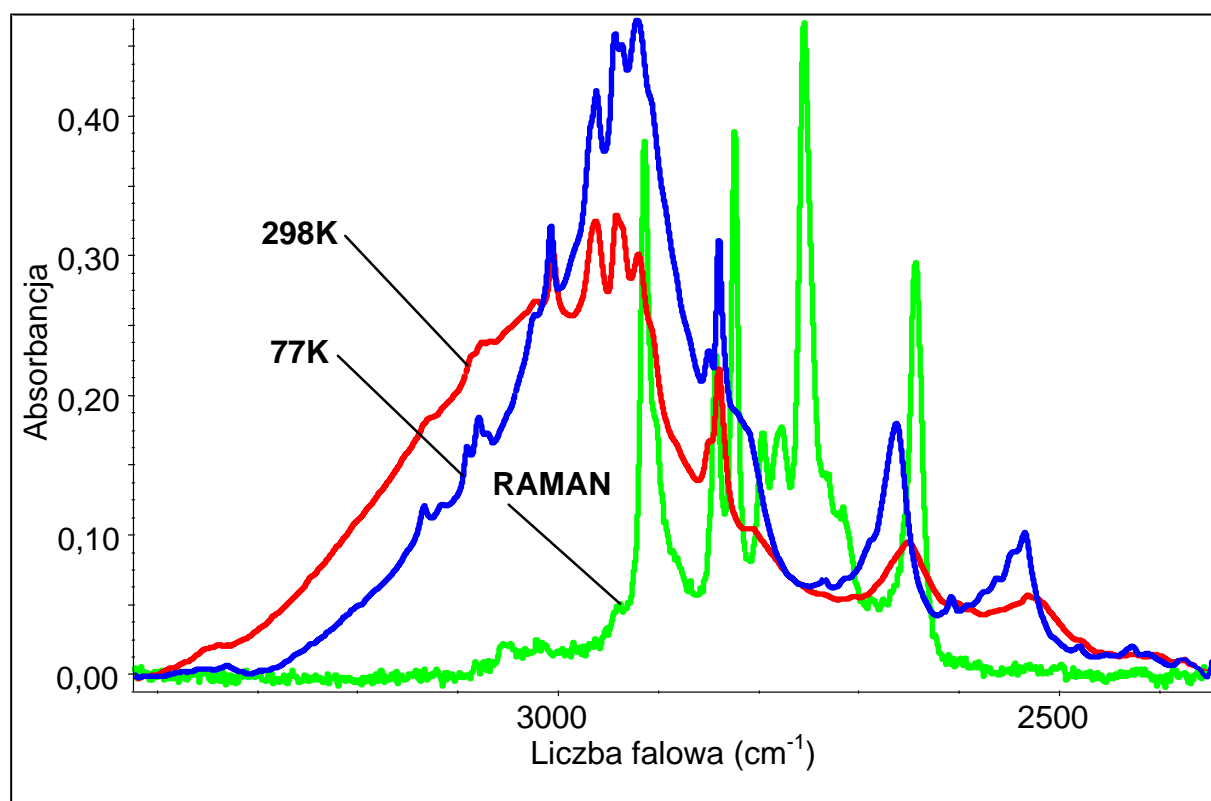
Widma podczerwone 3,4-DMPAA·H<sub>2</sub>O w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$  zmierzone dla związku czystego izotopowo, w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze ciekłego azotu, zaprezentowane są na **Rys. 10.15**

Na **Rys. 10.16** przedstawiono widma próbki 3,4-DMPAA, częściowo rozcieńczonej izotopowo deuterem (60%H, 40%D), zarejestrowane w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  w identycznych warunkach, jak te dla związku czystego izotopowo.

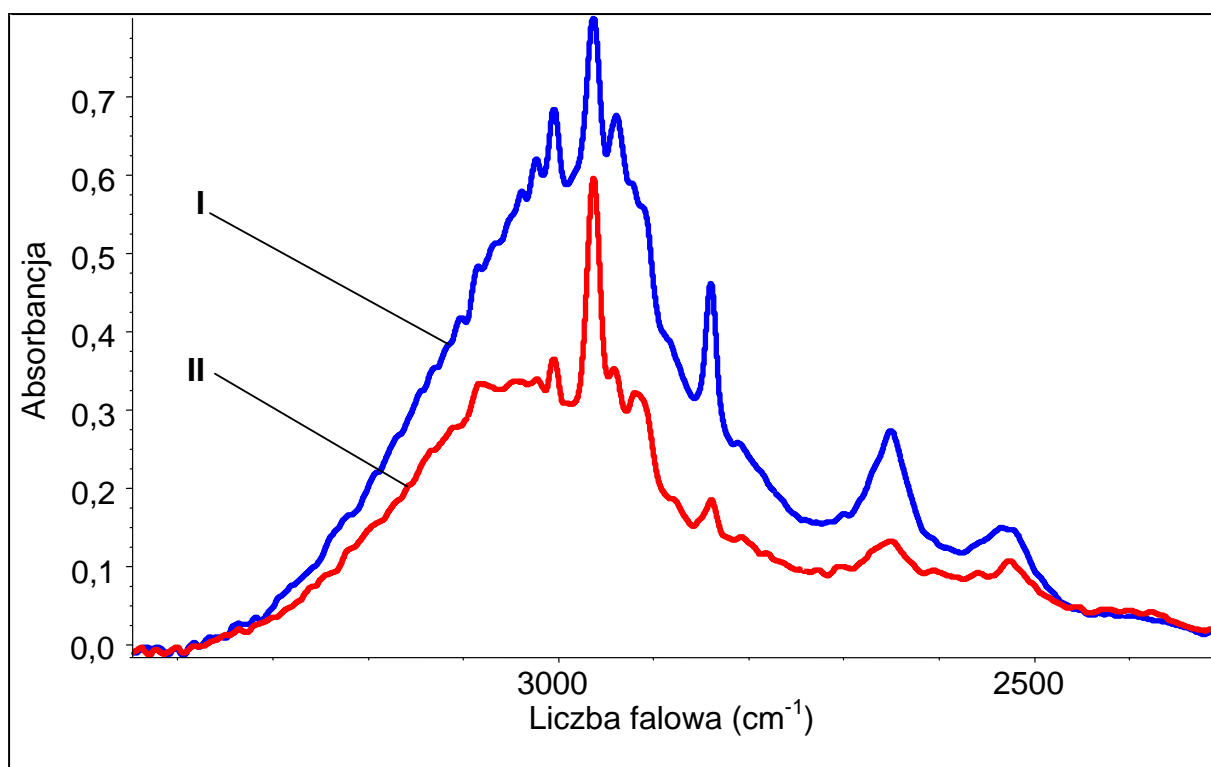
Widma w podczerwieni polikrystalicznych próbek obydwu form 3,4-DMPAA różnią się między sobą rozkładem intensywności, strukturą subtelną a także położeniem. Pasma protonowych drgań rozciągających,  $\nu_{O-H}$ , w próbce bezwodnego 3,4-DMPAA, obejmuje zakres częstości 3300-2300 cm<sup>-1</sup>. W przypadku próbki monohydratu 3,4-DMPAA pasmo protonowych drgań rozciągających,  $\nu_{O-H}$ , pojawia się w zakresie częstości 3700-2200 cm<sup>-1</sup>. W widmie monohydratu 3,4-DMPAA widoczne są także dwie linie spektralne, leżące przy częstościach 3519 i 3453 cm<sup>-1</sup>, pochodzące od drgań rozciągających, niezwiązanych wodorowo cząsteczek wody (**Rys. 10.15**). Analiza widm podczerwonych próbek obydwu form 3,4-DMPAA pozwala zauważyć, że pasma  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  polikrystalicznych próbek uwodnionego 3,4-DMPAA są przesunięte w kierunku niższych częstości w stosunku do położenia odpowiednich pasm zmierzonych dla próbek bezwodnych. Ten efekt dowodzi, że wiązania wodorowe O—H...O są silniejsze w uwodnionym 3,4-DMPAA od tych w bezwodnej formie rozważanego kwasu. Identyčzną konkluzję można sformułować w oparciu o dane krystalograficzne dotyczące długości wiązań wodorowych w obydwu formach 3,4-DMPAA. Wiązanie O—H [O4—H10 0.95(3) Å] w uwodnionym 3,4-DMPAA jest nieco dłuższe w porównaniu z wiązaniem O—H w bezwodnej formie [O2—H20 0.94(3) Å], natomiast odległość pomiędzy atomami O...O [O4—H10...O5 2.614(2) Å] w pierwszym związku jest mniejsza aniżeli w drugim [O2—H20...O1 2.651(2) Å]. Tak więc silniejszemu wiązaniu wodorowemu odpowiada większe przesunięcie częstości pasma. W rezultacie cząsteczki wody, wywierając wpływ na grupę karboksylową, stabilizują molekularną strukturę uwodnionej formy 3,4-DMPAA.



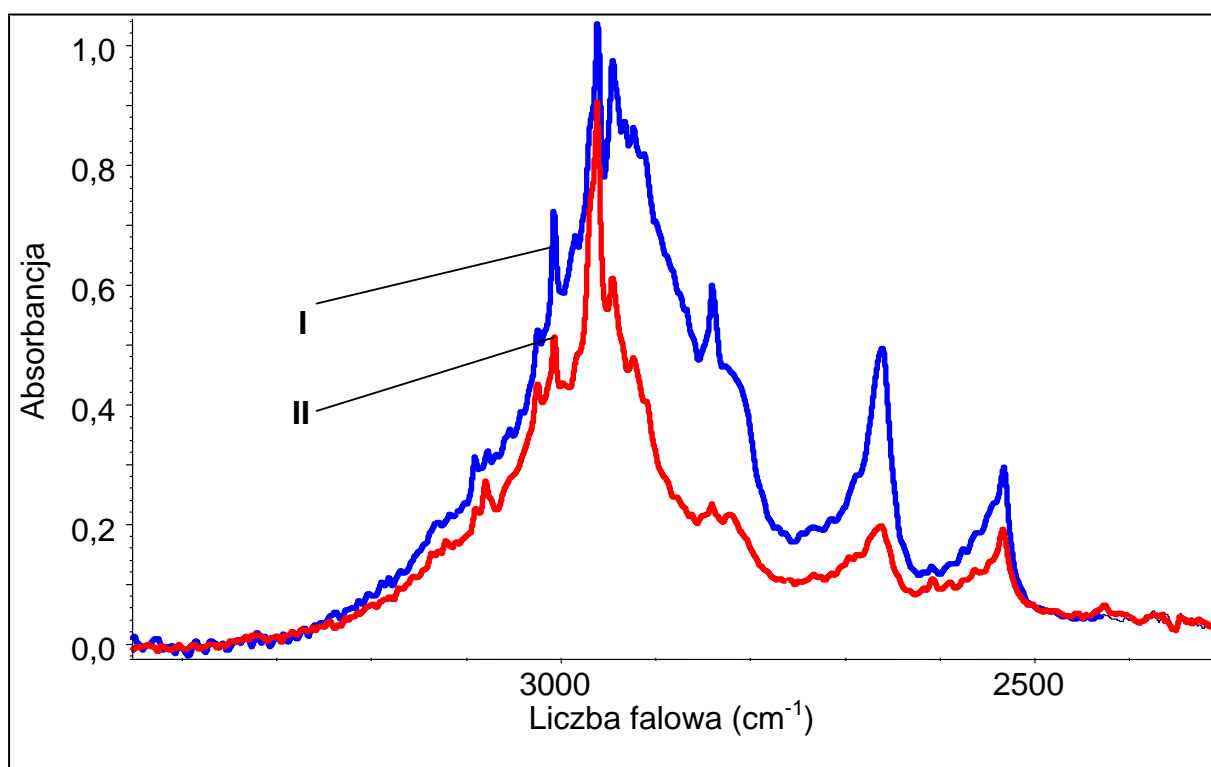
**Rys. 10.4.** Widmo w podczerwieni roztworu kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego w CCl<sub>4</sub> zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{O-H}$ .



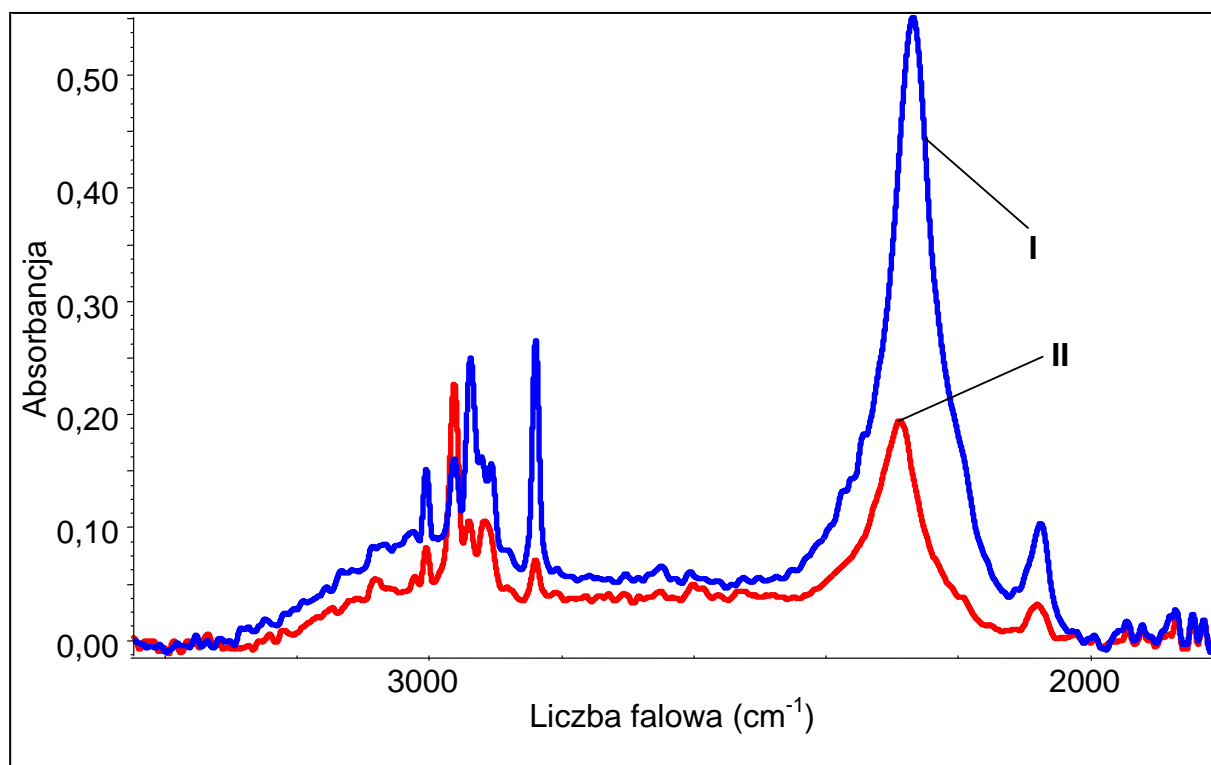
**Rys. 10.5.** Widma w podczerwieni kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293K oraz widmo Ramana w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{O-H}$



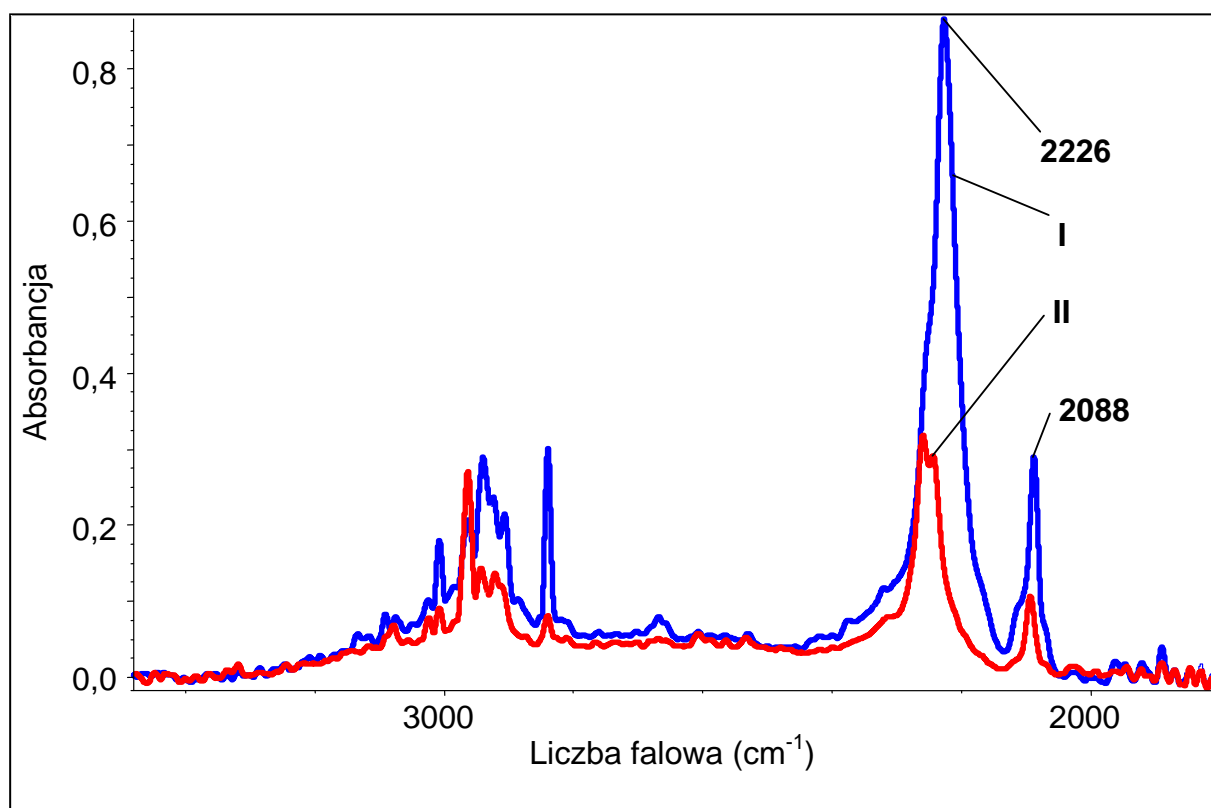
**Rys. 10.6.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu kwasu 3,4-dimetoksyfenylo-octowego zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ ; (I.  $E \parallel b$ ; II.  $E \parallel a$ ).



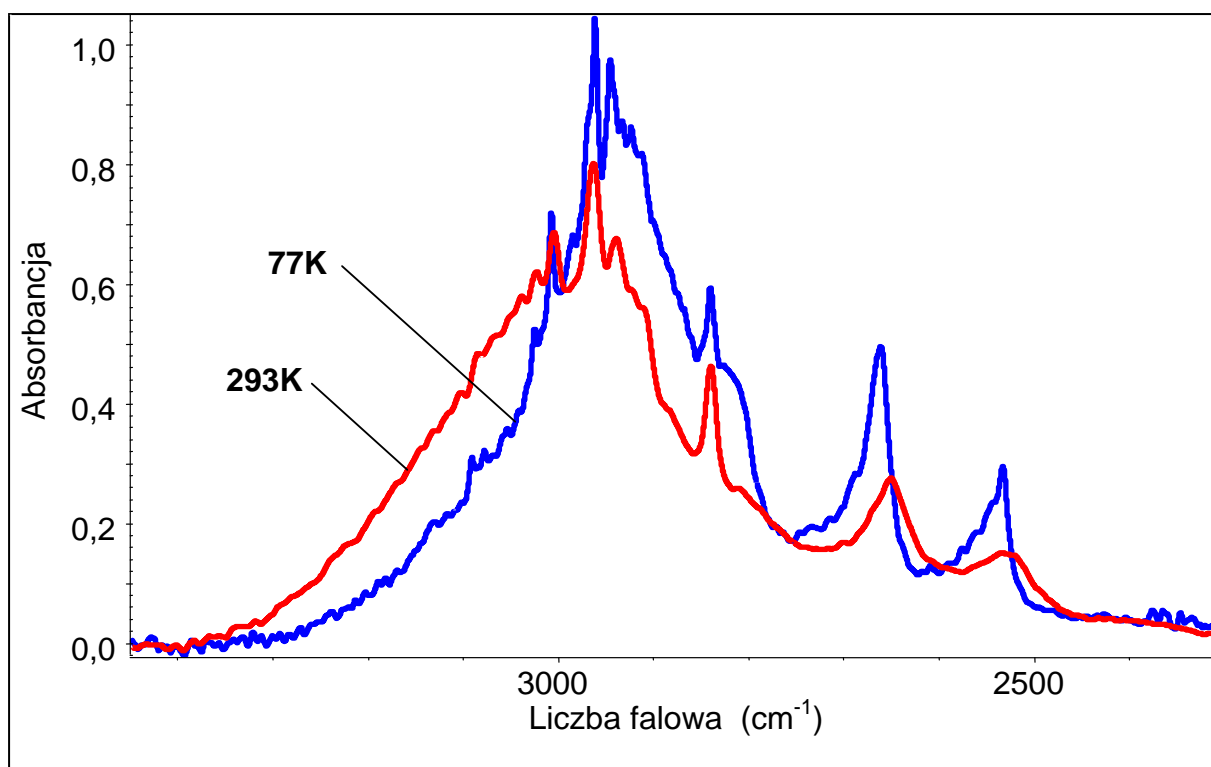
**Rys. 10.7.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu kwasu 3,4-dimetoksyfenylo-octowego zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ ; (I.  $E \parallel b$ ; II.  $E \parallel a$ ).



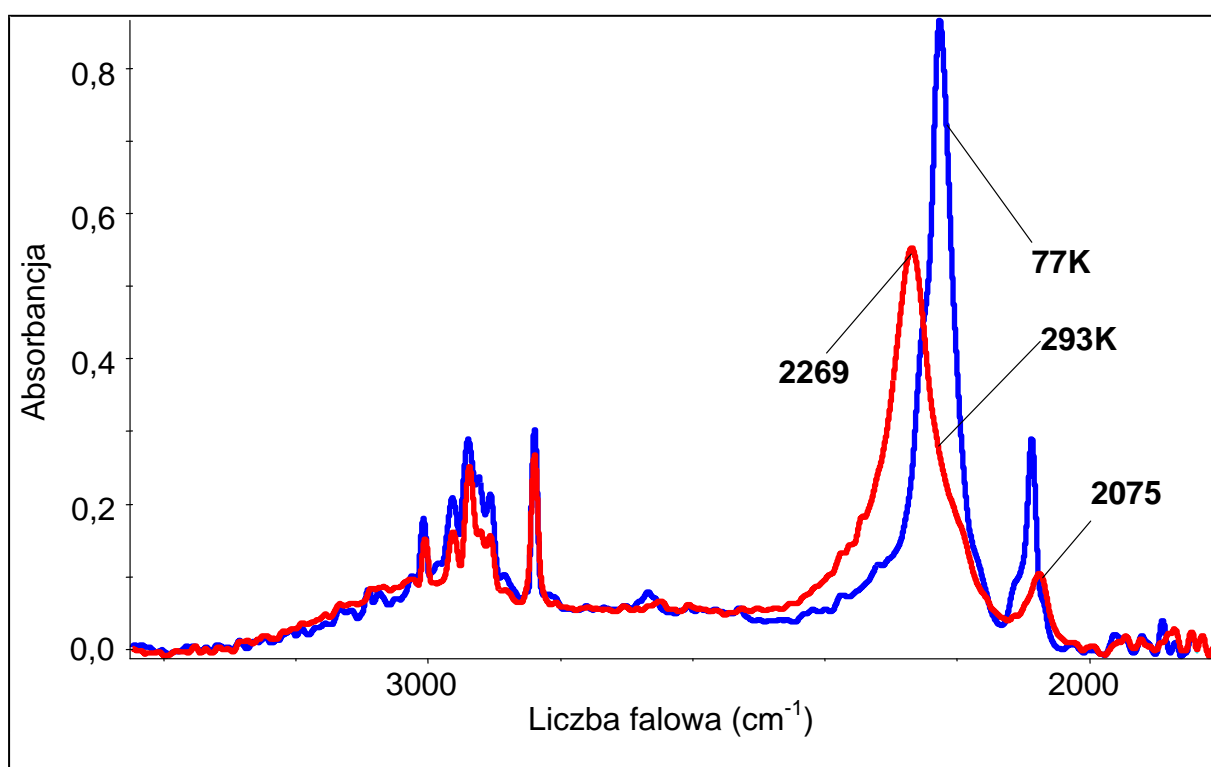
**Rys. 10.8.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu kwasu D-3,4-dimetoksyfenylo-octowego (85%D, 15%H) zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ ; (I.  $E \parallel b$ ; II.  $E \parallel a$ ).



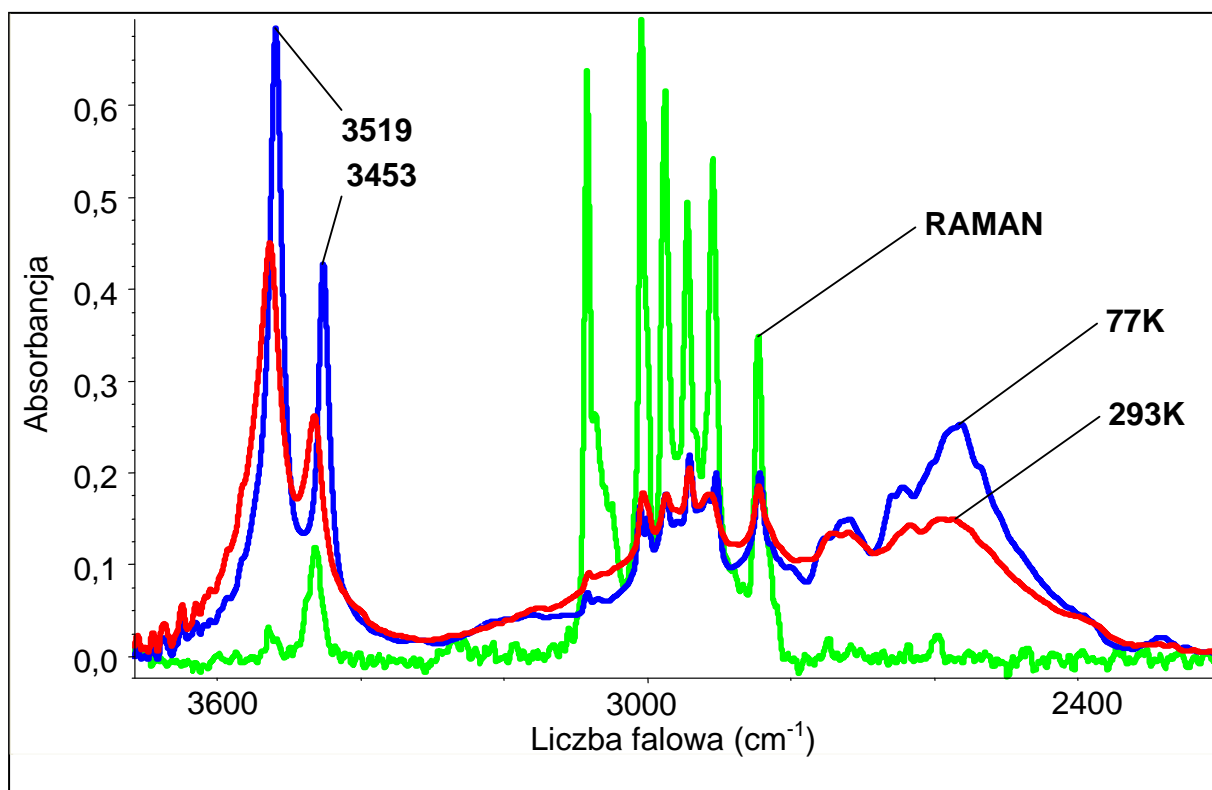
**Rys. 10.9.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu kwasu D-3,4-dimetoksyfenylo-octowego (85%D, 15%H) zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ ; (I.  $E \parallel b$ ; II.  $E \parallel a$ ).



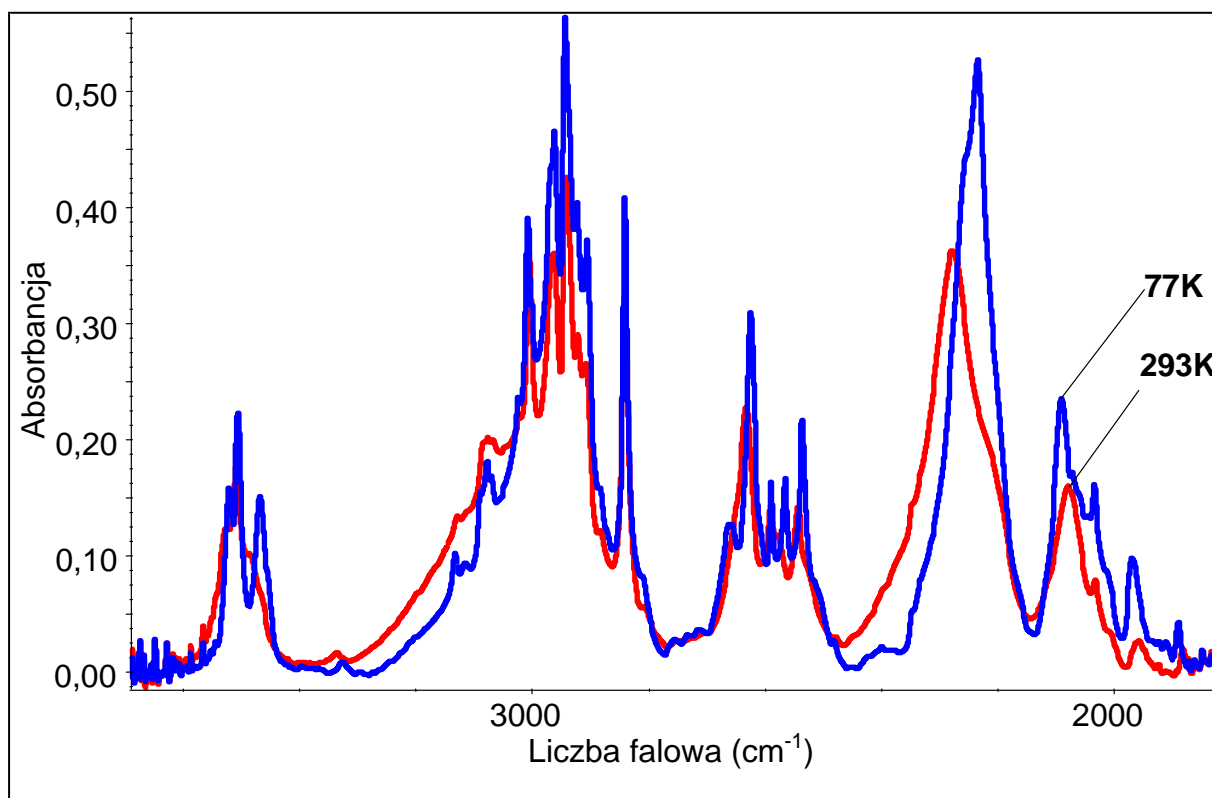
**Rys. 10.10.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ .



**Rys. 10.11.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu kwasu D-3,4-dimetoksyfenylooctowego w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$ .



**Rys. 10.15.** Widma w podczerwieni monohydratu kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293K oraz widmo Ramana w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ .



**Rys. 10.16.** Widma w podczerwieni monohydratu kwasu D-3,4-dimetoksyfenylooctowego (60%D, 40%H) w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293K w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ .

## ROZDZIAŁ 11

### PROBLEM PODOBIEŃSTWA WŁASNOŚCI SPEKTRALNYCH INDOLU-3-KARBOKSYALDEHYDU I 3-ACETYLOINDOLU

Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształów indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu były w nieodległej przeszłości obiektem zainteresowania oraz jednym z przedmiotów pracy doktorskiej dr *Aleksandry Pyzik* [311]. *A. Pyzik* w swej dysertacji zinterpretowała efekty spektralne, obecne na widmach monokrystalicznych próbek rozważanych układów molekularnych, wykazała ich dimerowy charakter a następnie wywnioskowała, że o mechanizmie generacji widm w podczerwieni obydwu porównywanych układów łańcuchowych decydują najprawdopodobniej oddziaływania ekscytonowe, zachodzące pomiędzy sąsiadującymi wiązaniami wodorowymi należącymi do dwóch różnych, translacyjnie nierównocennych łańcuchów wiązań wodorowych. Ówczesny stan wiedzy nie pozwalał jednakże na zrozumienie dalece zadziwiającego podobieństwa struktur subtelnych i rozkładów intensywności, w składowych pasmach spolaryzowanych, zmierzonych w zakresie protonowych i deuteronowych drgań rozciągających kryształów indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu, istniejącego pomimo odmiennych symetrii przestrzennych obydwu rozpatrywanych układów krystalicznych.

W poprzednim rozdziale niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono teoretyczne wyjaśnienie podobieństwa dotyczącego kształtu pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  w widmach 3-HBA i 4-HBA. Z analizy zależności dotyczących oddziaływań pomiędzy wektorami momentów przejść w dimerach o symetrii  $C_i$  (4-HBA) i  $C_{2v}$  (3-HBA) wynikało, że dimer wiązań wodorowych o *bocznym* ułożeniu jednostek monomerycznych (niezależnie od ułożenia sąsiadujących wiązań wodorowych, quasi-równoległym czy quasi-anty-równoległym) jest odpowiedzialny za podstawowe własności spektralne kryształów 3-HBA i 4-HBA. A zatem poprzez pewne analogie dotyczące elementów struktury krystalograficznej analizowanych układów molekularnych, a następnie pomiar i analizę widm w podczerwieni czystych izotopowo oraz rozcieńczonych izotopowo deuterem próbek tytułowych związków chemicznych, można podejrzewać istnienie pewnych prawidłowości dotyczących własności spektralnych układów charakteryzujących się lokalną symetrią punktową  $C_i$  i  $C_{2v}$ . Czy



wspomniane prawidłowości istnieją również w innych przypadkach? Przekonajmy się o tym analizując widma w podczerwieni indolu-3-karboksyaldehydu oraz 3-acetyloindolu.

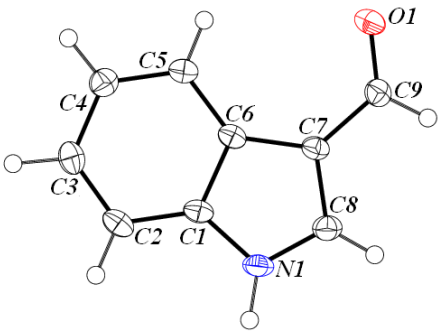
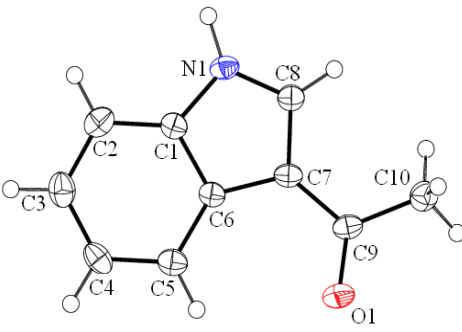
### 11.1. STRUKTURA KRystaliczna INDOLU-3-KARBOKSYALDEHYDU I 3-ACETYLOINDOLU

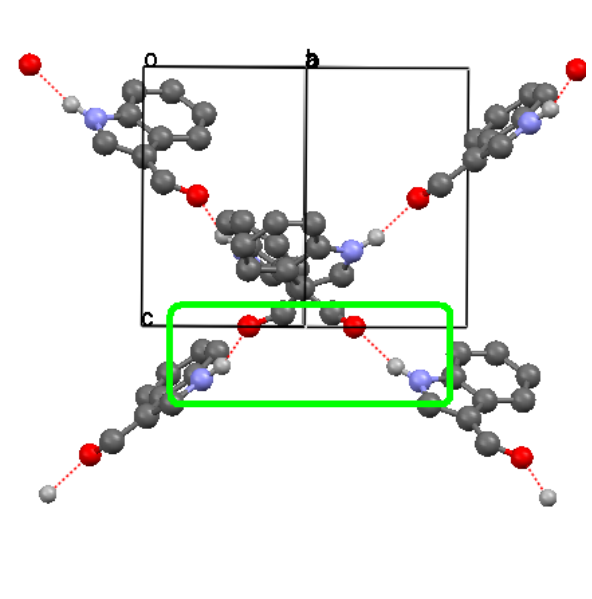
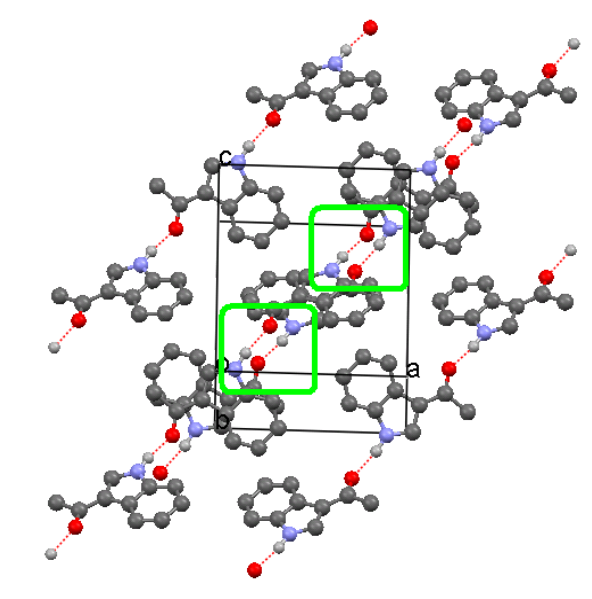
Struktura krystaliczna indolu-3-karboksyaldehydu została określona po raz pierwszy w 2000r. przez *Hameeda* i wsp. [369] oraz ponownie wyznaczona przez *Ng* w 2007r. [370]. Badania strukturalne 3-acetyloindolu zostały przeprowadzone metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w temperaturze 110K przez *Hachulę* i wsp., a wyniki badań krystalograficznych zostały zamieszczone w bazie danych *CCDC* [371] oraz opublikowane w 2008 roku [372].

Cząsteczki omawianych układów molekularnych składają się z dwóch sprzężonych ze sobą pierścieni, pirolowego i benzenowego. Analizowane układy różnią się podstawnikiem. Przy trzecim atomie węgla pięciocłonowego pierścienia aromatycznego indol-3-karboksyaldehyd posiada atom wodoru, natomiast 3-acetyloindol grupę acetylową, co przedstawiono w **Tabeli 11.1.**

**Tabela 11.1.**

Parametry sieci krystalicznej indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu

Dane krystalograficzne	indol-3-karboksyaldehyd	3-acetyloindol
Budowa molekuly		
Układ krystalograficzny	ortorombowy	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$Pca2_1 \equiv C_{2v}^5$	$P2_1/n \equiv C_{2h}^5$
<i>Z</i>	4	4

$a$ (Å)	13.9016 (1)	9.5665 (19)
$b$ (Å)	5.8655 (1)	7.6553 (15)
$c$ (Å)	8.5928 (1)	11.031 (22)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	90	90.77 (3)
$\gamma$ (°)	90	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	700.66 (2)	807.8 (3)
Geometria wiązania wodorowego [369-372]		
N – H (Å)	0.95 (3)	0.97 (2)
H...O (Å)	1.91 (3)	1.83 (2)
N...O (Å)	2.826 (2)	2.788 (2)
N – H...O (°)	161 (3)	171 (2)
Obraz sieci krystalicznej [369-372]		
indol-3-karboksyaldehyd	3-acetyloindol	
		

Każda z molekuł indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu uczestniczy w tworzeniu dwóch wiązań wodorowych N-H...O, generując w ten sposób łańcuchy narastające w przybliżeniu wzdłuż osi krystalograficznej  $c$  – w przypadku indolu-3-karboksyaldehydu bądź w kierunku  $[101]$  – 3-acetyloindol. Atom azotu pierścienia pirolowego każdej molekuly pełni rolę donora protonu w mostku wodorowym dla karbonylowego atomu tlenu należącego

do sąsiadującej cząsteczki. Wynikiem istniejących oddziaływań międzycząsteczkowych jest tworzenie systemów wiązań wodorowych typu C(6) [366-368].

Jak obrazuje **Tabela 11.1**, w komórce elementarnej indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu znajdują się cztery nierównocenne molekuly należące do dwóch łańcuchów wiązań wodorowych. Łańcuchy wiązań wodorowych w komórce elementarnej indolu-3-karboksyaldehydu są względem siebie nachylone (kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami przechodzącymi przez łańcuchy wiązań wodorowych wynosi  $\sim 72^\circ$ ), natomiast quasi-równoległe łańcuchy wiązań wodorowych w komórce elementarnej 3-acetyloindolu biegną w przeciwnych kierunkach. Obydwa omawiane układy molekularne wykazują więc interesującą strukturę krystalograficzną tzn. leżące obok siebie dwa wiązania wodorowe, należące do sąsiadujących łańcuchów wiązań wodorowych, są ze sobą powiązane operacjami symetrii. To specyficzne rozmieszczenie łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu pozwala wyróżnić dwa lokalne dimery na jedną komórkę elementarną, które w **Tabeli 11.1** zaznaczono kwadratami.

Porównując parametry komórki elementarnej i ułożenie wiązań wodorowych w sieci krystalicznej indolu-3-karboksyaldehydu i 3-HBA oraz 3-acetyloindolu i 4-HBA można zauważyć pewne analogie, tj. molekula indolu-3-karboksyaldehydu krystalizuje w tym samym układzie krystalograficznym i zbliżonej grupie przestrzennej co kryształ 3-HBA, natomiast kryształ 3-acetyloindolu wykazuje jakościowo podobne własności strukturalne do kryształu 4-HBA. Tak jak w sieci krystalicznej 3-HBA, wiązania wodorowe molekuł indolu-3-karboksyaldehydu, należące do dwóch sąsiadujących łańcuchów, generują lokalne dimery o quasi-równoległym ułożeniu wiązań wodorowych (symetria lokalna  $C_{2v}$ ). Wiązania wodorowe molekuly 3-acetyloindolu, powiązane operacją centrum symetrii, tworzą natomiast dimery o quasi-anty-równoległym układzie mostków wodorowych (symetria lokalna  $C_i$ ) analogiczne do tych, które występują w sieci krystalicznej 4-HBA.

W związku z tym, że obydwie omawiane w tym rozdziale układy molekularne wykazują podobne ułożenie wiązań wodorowych w sieci krystalicznej, można się również spodziewać podobnych własności spektralnych w zakresie protonowych i deuteronowych drgań rozciągających. Aby się przekonać o słuszności tego stwierdzenia należy ponownie przeanalizować zarejestrowane przez *Pyzik* wyniki spektralne dla kryształów indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu.

## 11.2. WYNIKI BADAŃ SPEKTRALNYCH KRYSTAŁÓW INDOLU-3-KARBOKSYALDEHYDU I 3-ACETYLOINDOLU

Wszystkie, analizowane przeze mnie w niniejszym rozdziale, widma w podczerwieni polikryształów indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu zostały zmierzone przez dr *A. Pyzik* i przedstawione w jej pracy doktorskiej [311].

**Rys. 11.1 i 11.2** przedstawiają widma w podczerwieni, w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$ , zmierzone dla polikrystalicznych próbek indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu w pastylce KBr w temperaturach 293K i 77K. Na rozważanych widmach dodatkowo zostały naniesione widma Ramana obydwu rozpatrywanych układów molekularnych umożliwiające identyfikację linii, pochodzących od drgań od drgań rozciągających C-H. Na **Rys. 11.3, 11.4** zaprezentowano widma w podczerwieni rozcieńczonych izotopowo H/D polikrystalicznych próbek indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , zmierzone techniką pastylek KBr, w temperaturze 298K i 77K.

## 11.3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Indol-3-karboksyaldehyd i 3-acetyloindol, podobnie jak kryształy 3-HBA i 4-HBA [350], wykazują własności spektralne, paradoksalnie zbliżone do tych, które są typowe dla związków posiadających w sieci krystalicznej cykliczne, centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych [174-179,183]. A zatem widma wiązania wodorowego, zmierzone w zakresie pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  polikrystalicznych próbek, omawianych związków wykazują dwugałęziową strukturę subtelną: krótkofalowa gałąź pasma protonowych drgań rozciągających w widmie podczerwonym ma zwartą strukturę subtelną i większą intensywność integralną w porównaniu z długofalową częścią omawianego pasma. Ten kształt pasma  $\nu_{O-H}$  cechuje centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych i sugeruje, że za własności spektralne omawianych układów najprawdopodobniej są odpowiedzialne zbliżone jednostki strukturalne, do tych, które istniały w sieciach krystalicznych 3-HBA i 4-HBA. Należy zauważyć ponadto, że struktura subtelna pasm generowanych przez protonowe i deuteronowe drgania rozciągające jest częściowo zaburzona przez linie spektralne pochodzące od drgań rozciągających C-H. Częstości tych linii spektralnych zidentyfikowano na podstawie widm Ramana (**Rys. 11.1, 11.3**).

### 11.3.1. Efekty temperaturowe w widmach kryształów indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu

Analizując efekty wpływu zmiany temperatury na własności spektralne indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu, w zakresie pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , próbek czystych izotopowo jak i związków po rozcieńczeniu izotopowym, można spostrzec niewielkie zmiany w stosunku intensywności części długofalowej do krótkofalowej wraz z obniżaniem temperatury. Ze spadkiem temperatury, z 293K do 77K, wiąże się nieproporcjonalny wzrost intensywności każdego z pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  a także wyostrenie linii spektralnych. W przypadku indolu-3-karboksyaldehydu intensywność gałęzi krótkofalowej pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  rośnie bardziej niż w przypadku gałęzi długofalowej. Część długofalowa pasma  $\nu_{N-H}$  3-acetyloindolu w mniejszym stopniu zwiększa swoją intensywność niż gałąź krótkofalowa, natomiast w przypadku pasma  $\nu_{N-D}$  jest odwrotnie.

Widma podczerwone próbek częściowo zdeuterowanych w mostku wodorowym wykazują zbliżone efekty temperaturowe w zakresie *szczątkowego* pasma  $\nu_{N-H}$  jakie obserwowano w widmach zmierzonych dla próbek czystych izotopowo. Pasma  $\nu_{N-D}$  omawianych czterech układów molekularnych wykazują również niejednorodny charakter towarzyszący zmianie temperatury, tj. obniżenie temperatury różnicuje pasmo na gałęzie składowe, z których każda poprzez relację 1.35 powiązana jest z odpowiadającą gałęzią pasma  $\nu_{N-H}$ .

### 11.3.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu

Widma podczerwone polikrystalicznych próbek indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu wykazują typowy efekt izotopowy H/D. Konsekwencją zamiany protonów na deuterony w mostkach wodorowych jest pojawienie się nowego pasma  $\nu_{N-D}$ , położonego przy częstościach około  $\sqrt{2}$  razy niższych w stosunku do pasma  $\nu_{N-H}$ . Pasma  $\nu_{N-D}$  obydwu kryształów wykazują zbliżone własności temperaturowe jak pasma  $\nu_{N-H}$  próbek czystych izotopowo. Te same prawidłowości odnoszą się do *szczątkowego* pasma  $\nu_{N-H}$ , które trwale charakteryzuje się dwugałęziową strukturą subtelną i określonymi właściwościami temperaturowymi, niezależnie od stopnia wymiany izotopowej H/D w układzie molekularnym.

Niezmiennosć kształtów pasm *szczątkowych*  $\nu_{N-H}$  w widmach próbek poddanych rozcieńczeniu izotopowemu deuterem, świadczy o istnieniu specyficznych sił wzajemnego „przyciągania” pomiędzy identycznymi izotopami wodoru, w układach sprzężonych ze sobą wiązań wodorowych. W rezultacie rozkład izotopów wodoru w sieci krystalicznej indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu nie jest losowy a jednakowe izotopy wodoru, nawet przy wysokim stopniu wymiany izotopowej H/D, grupują się w swoiste *domeny*. *Domeny* są w płaszczyznach prostopadłych do kierunku łańcuchów wiązań wodorowych.

#### 11.4. NATURA ODDZIAŁYWAŃ EKSCYTONOWYCH W SIECI KRYSTALICZNEJ INDOLU-3-KARBOKSYALDEHYDU I 3-ACETYLOINDOLU

Porównując struktury krystalograficzne oraz własności spektralne omawianych układów molekularnych, z tymi zarejestrowanymi dla kryształów 3-HBA i 4-HBA, można spostrzec jakościowe podobieństwo dotyczące kształtu pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , ich struktury subtelnej oraz uzyskanych efektów: temperaturowego oraz rozcieńczenia izotopowego, co świadczy o zbliżonym mechanizmie generacji widm w podczerwieni. Widoczna jest także korelacja, porównywalna do tej w kryształach 3-HBA i 4-HBA, pomiędzy rozmieszczeniem wiązań wodorowych w sieci krystalicznej indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu, a spektralnym zachowaniem rozważanych układów molekularnych.

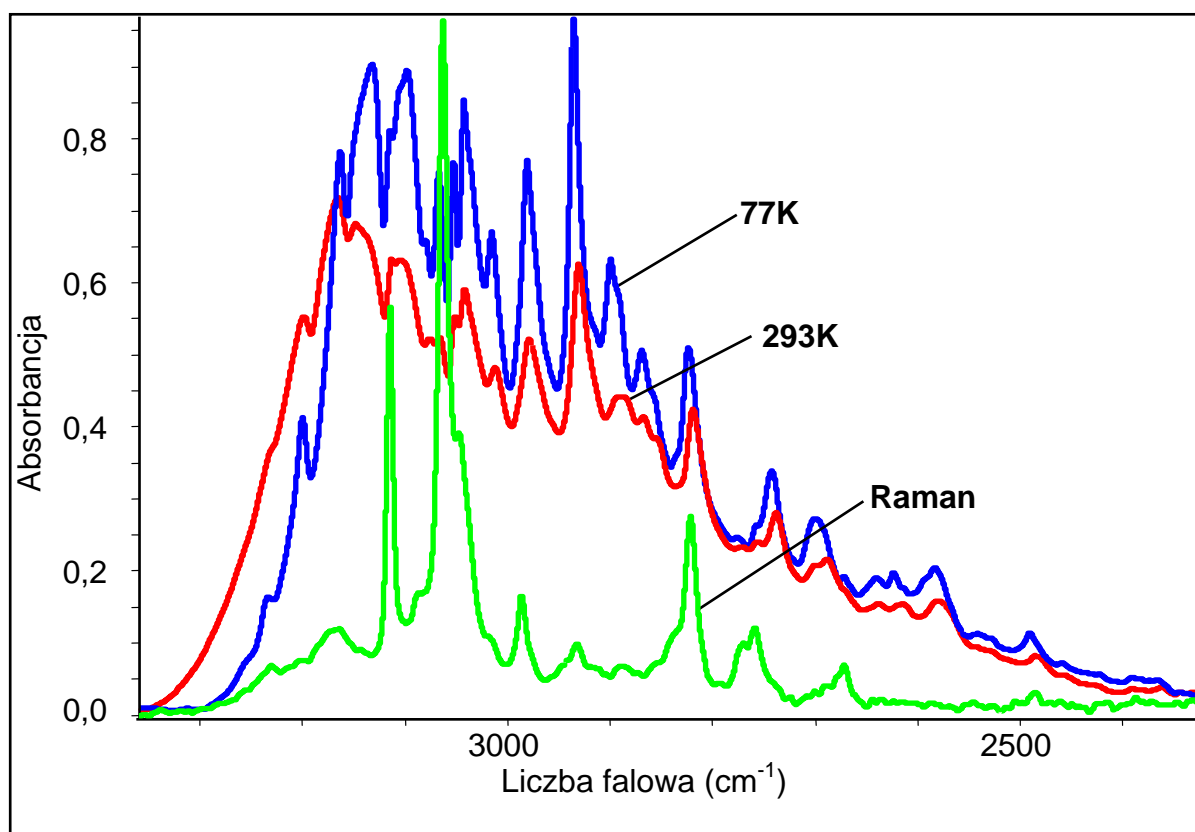
Na podstawie przedstawionych powyżej wyników badań można sądzić, że nośnikiem podstawowych własności spektralnych próbek indolu-3-karboksyaldehydu jest lokalny dimer, o quasi-równoległym układzie mostków wodorowych i symetrii  $C_{2v}$ . O własnościach spektralnych 3-acetyloindolu decyduje natomiast dimer o lokalnej symetrii  $C_i$ , charakteryzujący się antyrównoległym ułożeniem wiązań wodorowych. Taka koncepcja zgadza się w pełni z przedstawionym w poprzednim rozdziale modelem *dipol-dipolowym*, opisującym oddziaływania pomiędzy wektorami wibracyjnych momentów przejść w obydwu rodzajach dimerów. W rezultacie oddziaływania ekscytonowe odpowiedzialne za generowanie widm podczerwonych omawianych układów molekularnych nie dotyczą sąsiadujących wiązań wodorowych w łańcuchu, natomiast zachodzą *bocznie* obejmując wiązania wodorowe sąsiadujących ze sobą łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej, co odzwierciedlone jest we własnościach spektralnych omawianych układów zbliżonych do tych, jakie są obserwowane w widmach podczerwonych centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych.

## 11.5. PODSUMOWANIE

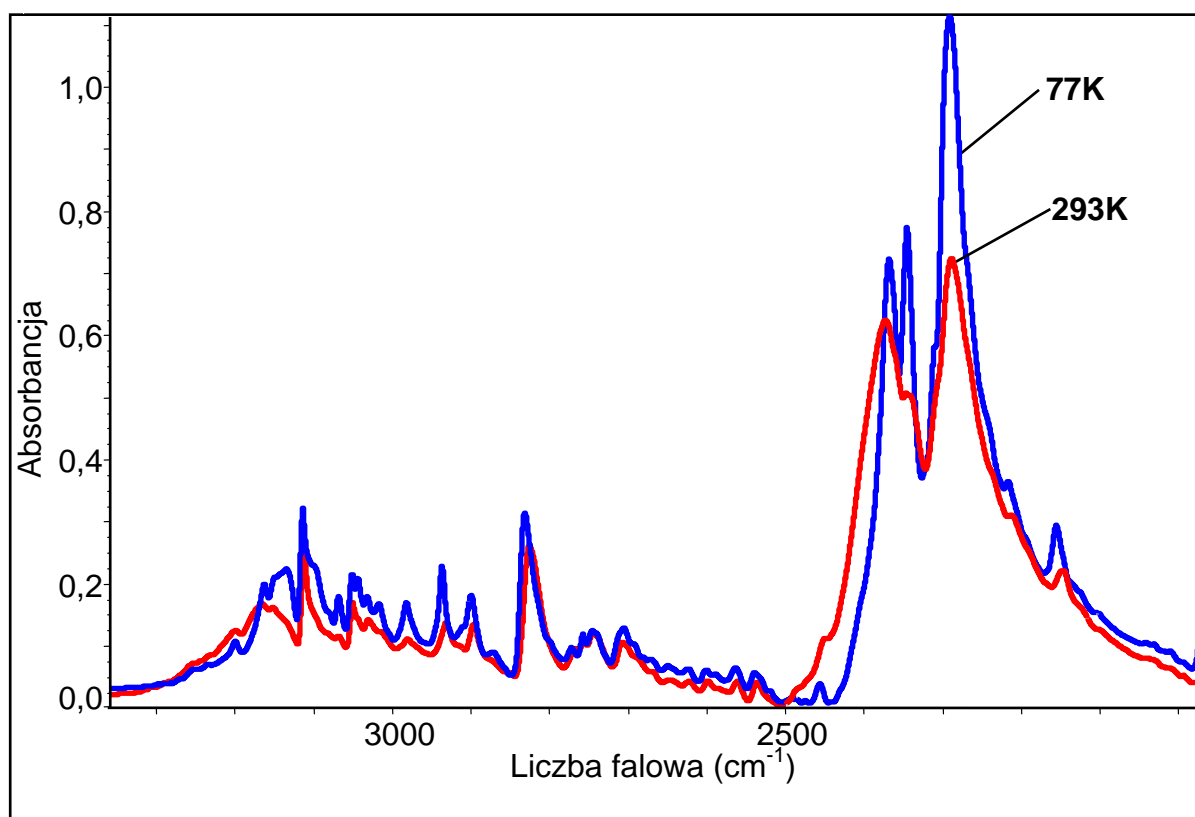
Z przeprowadzonych dotychczas w Zakładzie Fizyki Chemicznej UŚ badań spektralnych wynika, że układy aromatyczne zawierające łatwo polaryzowalne elektrony  $\pi$  bezpośrednio sprzężone z mostkiem wodorowym (np. kryształ imidazolu [301], pirazolu [298], 3-pirydynoaldoksymu [302], 4-pirydynoaldoksymu [302]), wykazują widma o charakterystycznym układzie gałęzi widmowych występującym w odwrotnej sekwencji niż ma to miejsce w widmach cyklicznych układów dimerowych. A zatem dla indolu-3-karboksyaldehydu i 3-acetyloindolu także należałoby się spodziewać własności spektralnych typowych dla układów łańcuchowych. Widma w podczerwieni polikrystalicznych próbek obydwu pochodnych indolu wskazują, że jest odwrotnie. Omawiane układy molekularne, pomimo łańcuchowego rozkładu wiązań wodorowych, generują widma podczerwone o charakterze dimerowym. A zatem należy się zastanowić, jaki czynnik strukturalny różniący omawiane układy i układy wykazujące widma typowe dla łańcuchów, decyduje o charakterze generowanych widm podczerwonych wiązań wodorowych.

W molekuale 3-pirydynoaldoksymu oraz 4-pirydynoaldoksymu atom azotu pierścienia pirydynowego pełnił rolę akceptora protonu w wiązaniach wodorowych. Obdarzony wolną parą elektronową pirydynowy atom azotu był połączony łatwo polaryzowalnymi elektronami  $\pi$  z atomem tlenu grupy oksymowej. A zatem struktura elektronowa 3-pirydynoaldoksymu oraz 4-pirydynoaldoksymu pozwalała na efektywne sprzężenie elektronowo-oscylacyjne typu *Herzberga-Tellera* w łańcuchach wiązań wodorowych [243]. Rezultatem spektralnym istnienia silnego sprzężenia wibronowego były oddziaływania ekscytonowe typu „*head-to-tail*” obejmujące sąsiadujące wiązania wodorowe należące do tego samego łańcucha.

W przypadku omawianych molekuł mamy do czynienia z odmienną strukturą elektronową. Atom azotu pierścienia indolowego pełni rolę donora protonu w wiązaniach wodorowych, natomiast atom tlenu grupy aldehydowej (w indolu-3-karboksyaldehydzie) lub acetylowej (w 3-acetyloindolu) jest akceptorem protonu. Pomędzy ciężkimi atomami mostka wodorowego występuje więc nieciągłość chmury elektronowej  $\pi$ , która uniemożliwia efektywną polaryzację chmury elektronowej przez drgające protony. Omawiana „*luka*” w chmurze elektronowej przyczynia się najprawdopodobniej do osłabienia, a nawet częściowego zaniku sprzężenia wibronowego typu *Herzberga-Tellera* w łańcuchach wiązań wodorowych omawianych pochodnych indolu. W konsekwencji uprzywilejowane są *boczne* oddziaływania ekscytonowe typu *side-to-side* a widma w podczerwieni indolu-3-karboksyaldehydu oraz 3-acetyloindolu wykazują charakter dimerowy.

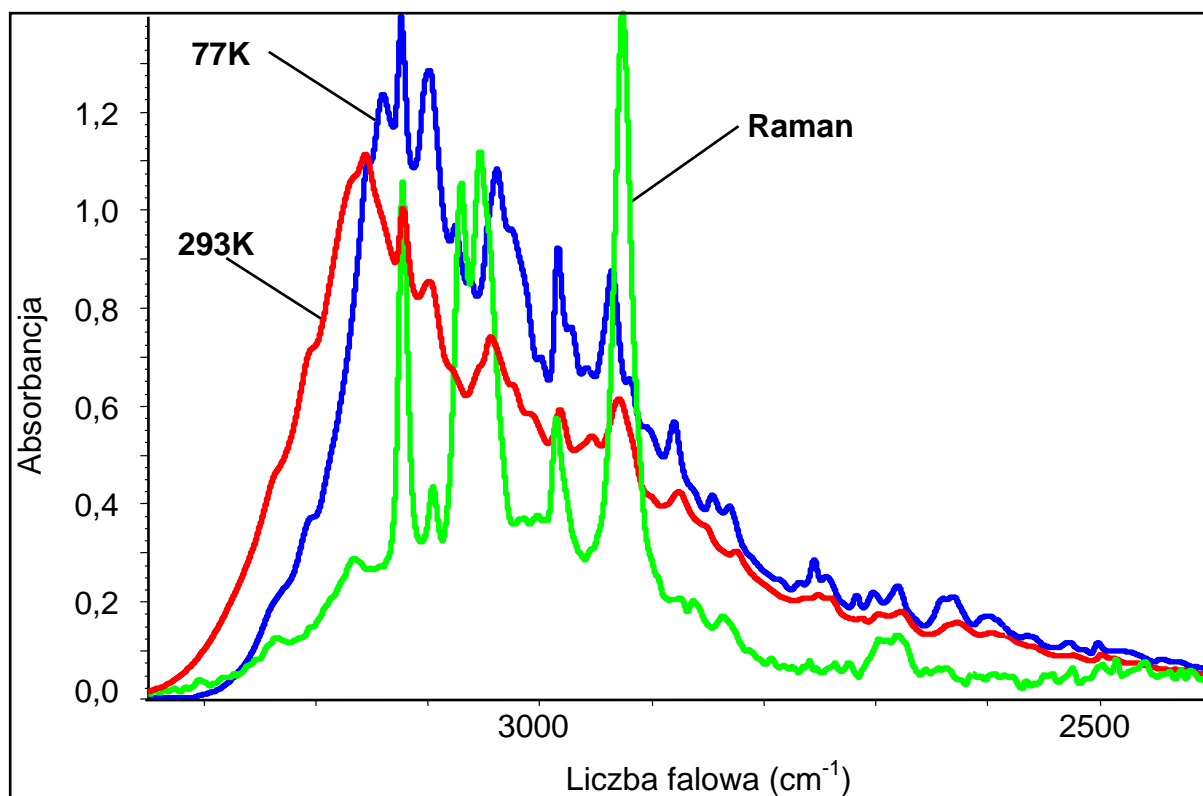


**Rys. 11.1.** Widma w podczerwieni indolu-3-karboksyaldehydu w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293K oraz widmo Ramana w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$  [wg 311].

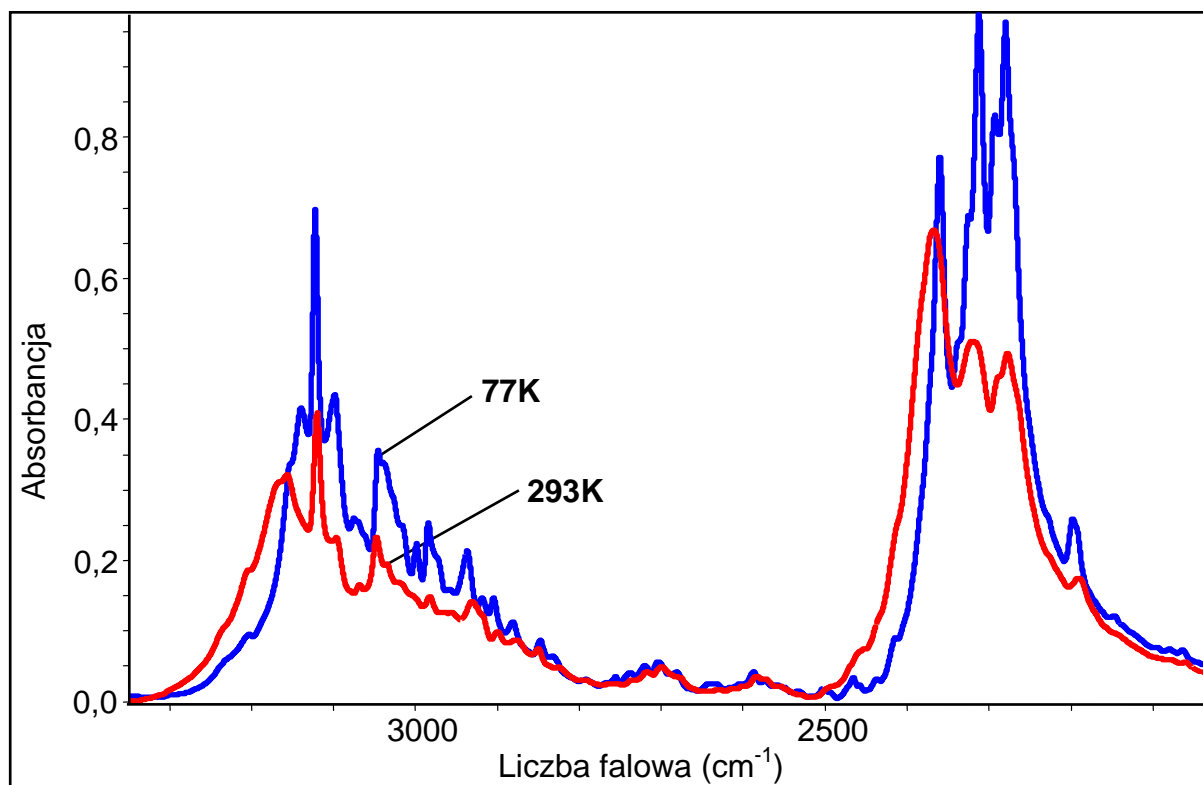


**Rys 11.2.** Widma w podczerwieni kryształu D-indolu-3-karboksyaldehydu (90%D, 10%H) w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293K w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  [wg 311].





**Rys. 11.3.** Widma w podczerwieni 3-acetyloindolu w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293K oraz widmo Ramana w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{N-H}}$  [wg 311].



**Rys. 11.4.** Widma w podczerwieni kryształu D-3-acetyloindolu (70%D, 30%H) w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293K w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{N-H}}$  i  $\nu_{\text{N-D}}$  [wg 311].

## ROZDZIAŁ 12

### KWAS 2,6-DIMETOKSYBENZOESOWY I 2,4,6-TRIMETOKSYBENZOESOWY

Kwasy 2,6-dimetoksybenzoesowy i 2,4,6-trimetoksybenzoesowy (z ang. *2,6-dimethoxybenzoic acid* i *2,4,6-trimethoxybenzoic acid*: 2,6-DMBA, 2,4,6-TMBA) należą do nielicznej grupy kwasów monokarboksylowych charakteryzujących się łańcuchową konfiguracją wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. Z przedstawionych wcześniej wyników spektralnych wiadomo, że omawiana grupa kwasów może generować dwojakiego rodzaju widma podczerwone w zakresie pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , tj. widma o charakterze typowym dla łańcuchów (w ten sposób zachowuje się tylko kwas mrówkowy) lub cyklicznych dimerów wiązań wodorowych (jak w przypadku kwasu octowego i 3,4-DMPAA). A zatem oddziaływania ekscytonowe między wiązaniami wodorowymi mogą zachodzić w ramach jednego łańcucha (*tail-to-head*) lub *bocznie* (*side-to-side*). Czy struktura elektronowa 2,6-DMBA oraz 2,4,6-TMBA będzie umożliwiała występowanie oddziaływań ekscytonowych obejmujących wiązania wodorowe należące do tego samego łańcucha czy raczej do dwóch sąsiadujących łańcuchów?

#### 12.1. STRUKTURA KRYSTALOGRAFICZNA KWASU 2,6-DIMETOKSYBENZOESOWEGO I 2,4,6-TRIMETOKSYBENZOESOWEGO (2,6-DMBA I 2,4,6-TMBA)

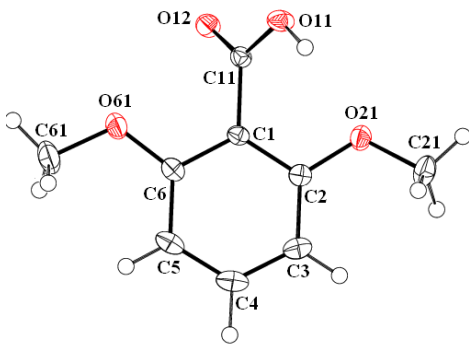
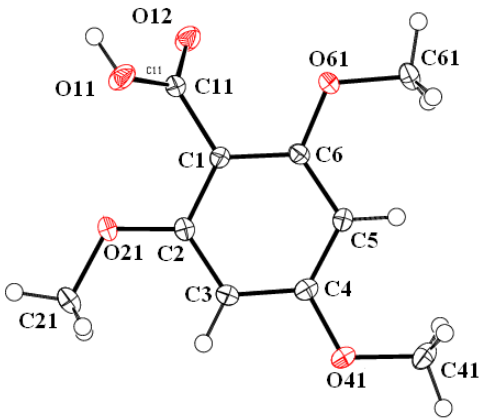
Struktura krystalograficzna kwasu 2,6-dimetoksybenzoesowego została dwukrotnie wyznaczona metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, po raz pierwszy w 1976 r. przez *Swaminathana* i wsp. [373], a następnie w 1982 roku przez *Bryana* i *White'a* [374]. Badanie struktury krystalograficznej kwasu 2,4,6-trimetoksybenzoesowego przeprowadzono metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokrysztale w 293K, zaś wyniki badań opublikowano stosunkowo niedawno, w 2001 roku. Do określenia struktury rozważanego kwasu przyczynili się *Wallet* i wsp. [375]. Wobec niewystarczającej ilości i jakości informacji dotyczących geometrii wiązań wodorowych, ponownie zostały podjęte badania strukturalne omawianych kwasów. Pomiary dyfrakcyjne wykonano w Zakładzie Fizyki Kryształów UŚ, dzięki uprzejmości dr hab. *Joachima Kusza*, w temperaturach: 100K

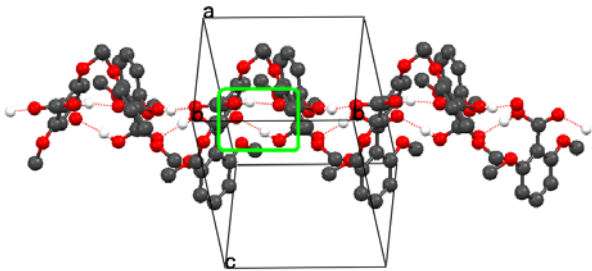
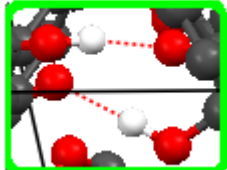
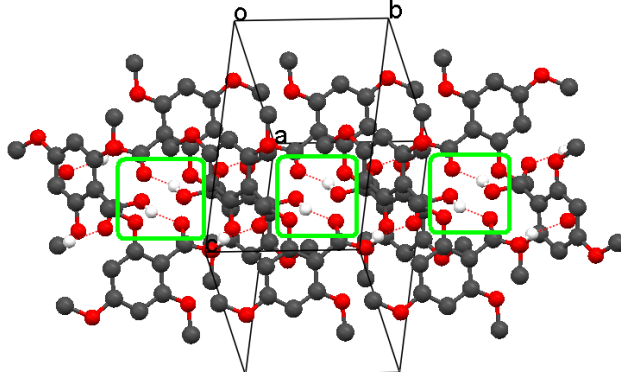
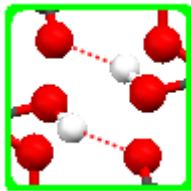
dla kryształu 2,4,6-TMBA oraz 150K dla kryształu 2,6-DMBA. Wyniki badań krystalograficznych molekuł 2,6-DMBA i 2,4,6-TMBA zostały zamieszczone w bazie danych CCDC [376,377]

Kryształy 2,6-DMBA i 2,4,6-TMBA mają postać białych substancji stałych, topiących się w temperaturach: 185-187°C i 158°C. Budowa cząsteczek omawianych kwasów, parametry geometryczne komórek elementarnych oraz rozmieszczenie wiązań wodorowych zostały przedstawione w **Tabeli 12.1**

**Tabela 12.1.**

Parametry sieci krystalograficznej 2,6-DMBA i 2,4,6-TMBA [376,377]

Dane krystalograficzne	kwas 2,6-dimetoksybenzoesowy	kwas 2,4,6-trimetoksybenzoesowy
Budowa molekuly		
Układ krystalograficzny	ortorombowy	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P2_12_12_1 \equiv D_2^4$	$P2_1/n \equiv C_{2h}^5$
<i>Z</i>	4	4
<i>a</i> (Å)	6.9939 (14)	10.477 (2)
<i>b</i> (Å)	8.9202 (18)	7.2972 (15)
<i>c</i> (Å)	13.694 (3)	13.086 (3)
<i>a</i> (°)	90	90
<i>β</i> (°)	90	92.23 (3)
<i>γ</i> (°)	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	854.3 (3)	999.7 (4)

Geometria wiązania wodorowego O11-H11...O12 [376,377]		
O11– H11 (Å)	0.93 (2)	0.894 (15)
H11...O12 (Å)	1.75 (2)	1.806 (14)
O11...O12 (Å)	2.6766 (11)	2.6557 (10)
O11-H11...O12 (°)	170 (2)	158 (13)
Obraz sieci krystalicznej [376,377]		
kwas 2,6-dimetoksybenzoesowy		kwas 2,4,6-trimetoksybenzoesowy
 		 

Molekuły 2,6-DMBA i 2,4,6-TMBA w sieci krystalicznej połączone są silnymi, komplementarnymi wiązaniami wodorowymi O–H...O tworzącymi nieskończenie długie łańcuchy. Wiązania wodorowe sąsiadujących łańcuchów w kryształach 2,6-DMBA i 2,4,6-TMBA są rozmieszczone w taki sposób w komórce elementarnej, że można wyodrębnić dimery wiązań wodorowych, typu *side-to-side*, o *bocznym* ułożeniu wiązań wodorowych (**Tabela 12.1**). Należy zauważyć, że omawiane układy różnią się *factor-grupą* tj. 2,6-DMBA –  $D_2$  oraz 2,4,6-TMBA –  $C_{2h}$ , a zatem wyróżnione w sieci krystalicznej dimery wiązań wodorowych będą różnić się znacząco symetrią lokalną. Ponieważ zbiór elementów symetrii grupy punktowej  $D_2$  kryształu 2,6-DMBA nie obejmuje środka symetrii, wobec tego wiązania wodorowe monomerycznych cząsteczek 2,6-DMBA są ułożone względem siebie quasi-antyrownolegle oraz odchylone są w dwa rozbieżne kierunki. Taki układ wiązań wodorowych

dwóch sąsiadujących łańcuchów w sieci krystalicznej 2,6-DMBA prowadzi do generacji lokalnych dimerów o symetrii  $D_2$ . Wiązania wodorowe molekuł 2,4,6-TMBA, związane ze sobą poprzez centrum symetrii, tworzą w sieci krystalicznej lokalne dimery wiązań wodorowych o symetrii  $C_i$ . Analiza ułożenia wiązań wodorowych w komórce elementarnej 2,6-DMBA oraz 2,4,6-TMBA pozwala przypuszczać, że omawiane układy będą generować widma podczerwone o własnościach spektralnych zbliżonych do widm układów o cyklicznych, dimerowych agregatach wiązań wodorowych. Czy w przypadku omawianych kwasów taka hipoteza będzie słuszna? Przeanalizujemy uzyskane wyniki spektralne dla tego układu.

## 12.2. REZULTATY BADAŃ SPEKTRALNYCH KRYSZTAŁÓW 2,6-DMBA I 2,4,6-TMBA

Pierwszym etapem badań spektralnych kryształów 2,6-DMBA i 2,4,6-TMBA była rejestracja widm polikrystalicznych próbek w pastylce KBr. Zmierzono widma pastylek zarówno czystych izotopowo związków jak i związków po rozcieńczeniu izotopowym deuterem, w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu. Wyniki pomiarów w zakresie pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  przedstawiono na **Rys. 12.1-12.4**. Na **Rys. 12.1 i 12.3** zamieszczono ponadto widma Ramana, które obrazują liczne i intensywne linie spektralne przy częstościach 3102, 3023, 2983, 2944 i 2844  $\text{cm}^{-1}$  (2,6-DMBA) oraz 3133, 3114, 3094, 3033, 3005, 2976, 2947 i 2843  $\text{cm}^{-1}$  (2,4,6-TMBA), pochodzące od drgań rozciągających wiązania C-H.

Wielokrotne próby hodowli monokryształów omawianych kwasów, o jakości odpowiedniej do pomiarów widm podczerwonych, zakończyły się niepowodzeniem, ze względu na trudności krystalizacji związków ze stopu. Stąd też badania spektralne zostały z konieczności ograniczone do powyżej wspomnianych pomiarów widm polikrystalicznych próbek w pastylkach KBr.

## 12.3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Podobnie jak przypadku kwasu octowego oraz kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego, widma w podczerwieni polikrystalicznych próbek 2,6-DMBA i 2,4,6-TMBA przypominają w znacznym stopniu widma układów posiadających w sieci krystalicznej cykliczne dimery wiązań wodorowych. Świadczy o tym kształt pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  oraz większa intensywność

integralna gałęzi krótkofalowej w porównaniu z częścią długofalową. Dwugałęziowa struktura pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  przejawia się podczas zmiany temperatury tj. obniżenie temperatury z 293K do 77K pozwala na rozróżnienie dwóch gałęzi spektralnych, z których każda generowana jest przez inne drganie normalne. W przypadku kwasu 2,4,6-TMBA wraz ze zmianą temperatury obserwuje się silny wzrost intensywności gałęzi krótkofalowej, leżącej w zakresie częstości  $\sim 3500-2800\text{ cm}^{-1}$ , natomiast gałąź o niższej częstości ( $\sim 2800-2300\text{ cm}^{-1}$ ) zwiększa swą intensywność, ale w zdecydowanie mniejszym stopniu niż rośnie krótkofalowa część pasma  $\nu_{O-H}$  (**Rys. 12.3**). Spektralnym efektem wpływu zmian temperatury na widma polikrystalicznych próbek kwasu 2,6-DMBA jest niemal proporcjonalny wzrost intensywności obydwu gałęzi pasma  $\nu_{O-H}$  (**Rys. 12.1**). Z obniżeniem temperatury wiąże się również wyostrenie oraz zwężenie linii spektralnych.

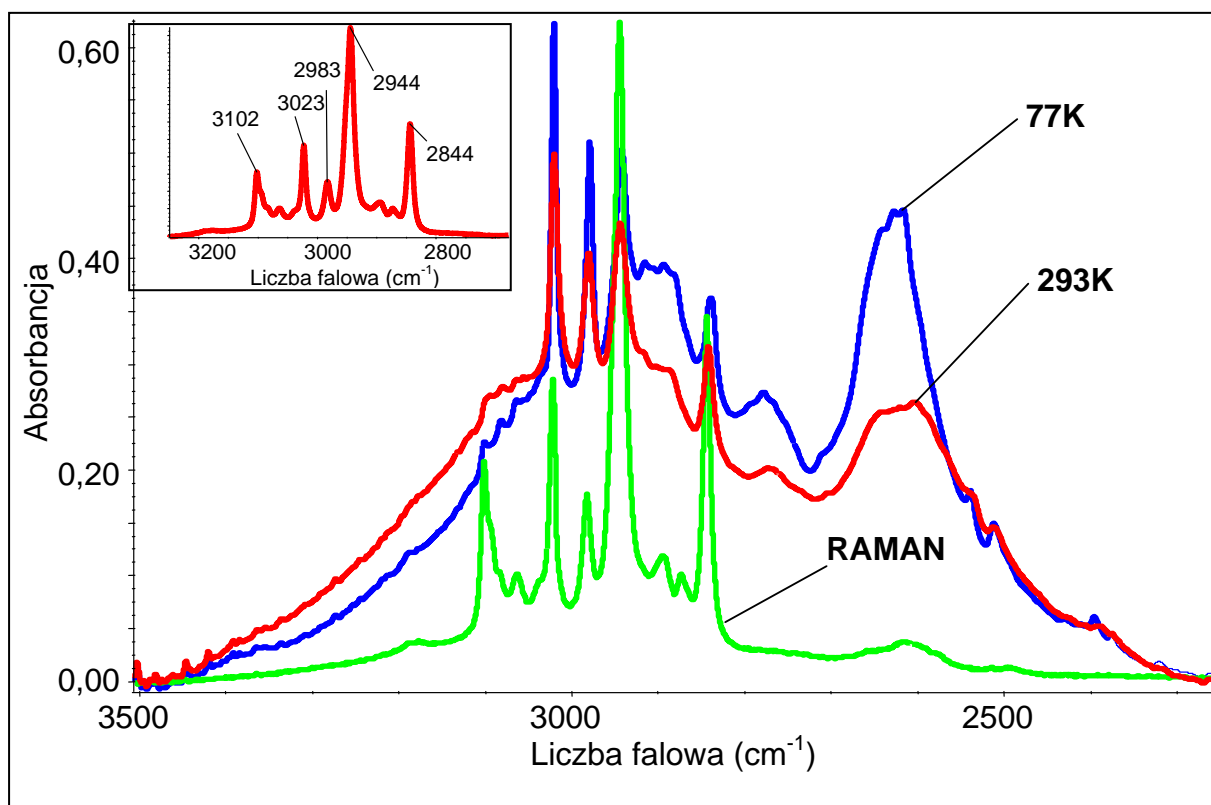
### 12.3.1. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów 2,6-DMBA i 2,4,6-TMBA

Widma podczerwone próbek, częściowo zdeuterowanych w mostku wodorowym, wykazują zbliżone efekty temperaturowe w zakresie *szczątkowego* pasma,  $\nu_{O-H}$ , jakie obserwowano w widmach zmierzonych dla próbek czystych izotopowo. Pasma  $\nu_{O-D}$  omawianych układów molekularnych wykazują również niejednorodny charakter, towarzyszący zmianie temperatury tj. obniżenie temperatury różnicuje pasmo na gałęzie składowe, z których każda poprzez relację 1.35 powiązana jest z odpowiadającą gałęzią pasma  $\nu_{O-H}$ .

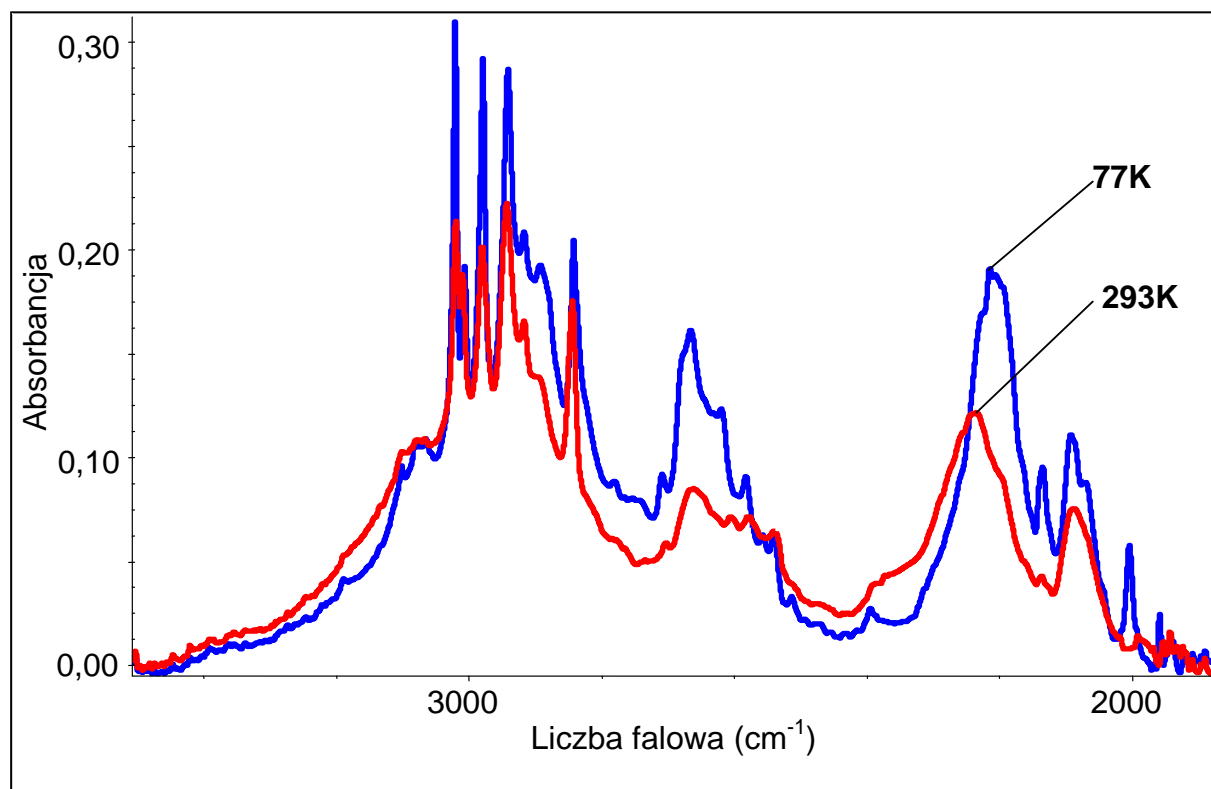
Pasma *szczątkowe*  $\nu_{O-H}$ , poddanych wymianie izotopowej H/D próbek 2,6-DMBA i 2,4,6-TMBA, wykazują dalece zbliżoną strukturę subtelną i efekt temperaturowy do pasm  $\nu_{O-H}$  próbek czystych izotopowo. Ten brak zmienności własności spektralnych skorelowany ze wzrostem rozcieńczenia izotopowego H/D potwierdza istnienie silnych *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*, odpowiedzialnych za „przyciąganie” jednakowych izotopów wodoru w układzie łańcuchów wiązań wodorowych oraz świadczy o tym, że o widmie decydują oddziaływania ekscytonowe między blisko siebie położonymi wiązaniami wodorowymi, zawierającymi identyczne izotopy.

## 12.4 PODSUMOWANIE

W oparciu o przedstawione powyżej wyniki eksperymentalne można wnioskować, że o generacji podstawowych własności spektralnych próbek 2,6-DMBA i 2,4,6-TMBA decydują pary wiązań wodorowych O-H $\cdots$ O (dimery o symetrii lokalnej  $D_2$  lub  $C_i$ ), składające się z dwóch wiązań wodorowych należących do sąsiadujących ze sobą łańcuchów komórki elementarnej. A zatem najsilniejsze wibracyjne oddziaływania ekscytonowe są przekazywane poprzez *bocznie* sprzężone wiązania wodorowe, obsadzone identycznymi izotopami wodoru w mostkach wodorowych oraz należące do sąsiadujących łańcuchów w komórce elementarnej. To podobieństwo w zachowaniu spektralnym kryształów 2,6-DMBA i 2,4,6-TMBA do kwasu octowego i 3,4-DMPAA wynika ze struktury elektronowej. Grupy metoksyłowe w cząsteczkach 2,6-DMBA i 2,4,6-TMBA, wyciągając elektrony z pierścienia aromatycznego, zaburzają ciągłość chmury elektronowej obejmującej pierścień aromatyczny i wiązanie wodorowe. W rezultacie uprzywilejowany zostaje mechanizm generowania widm w podczerwieni omawianych związków, obejmujący *boczne* oddziaływania ekscytonowe wiązań wodorowych (typu *side-to-side*).

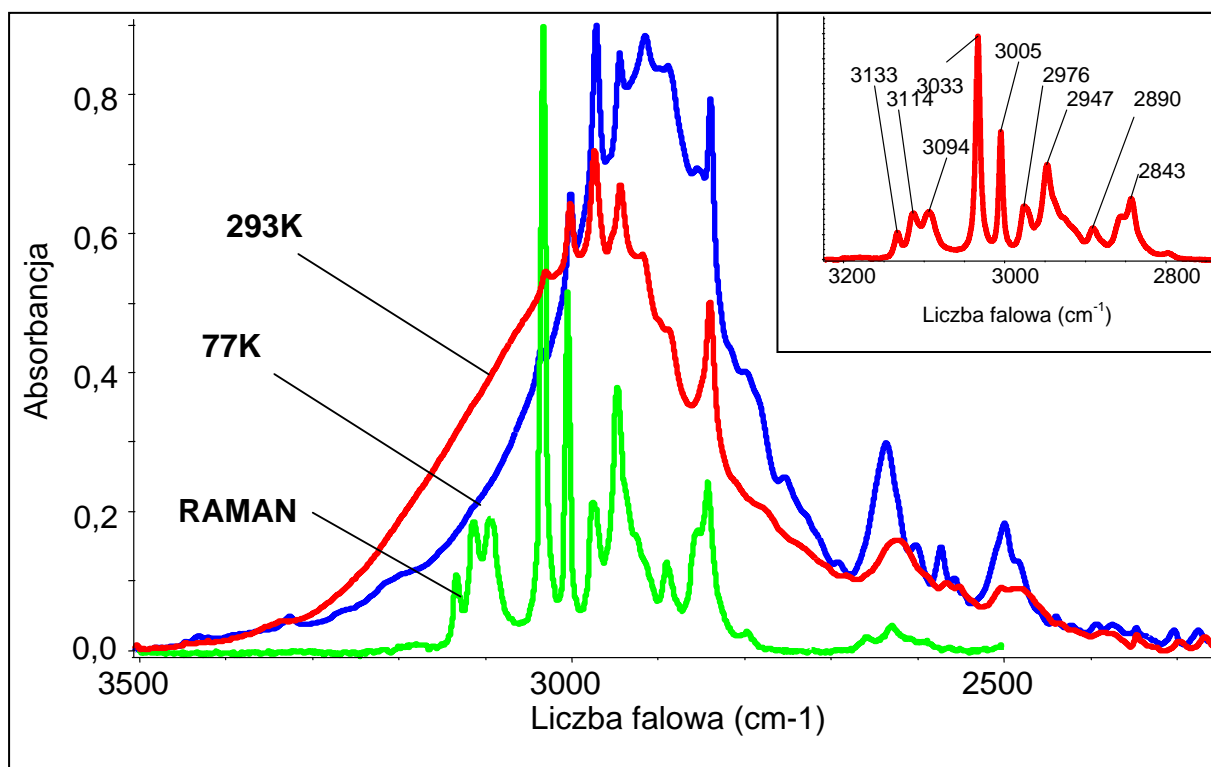


**Rys. 12.1.** Widma w podczerwieni kwasu 2,6-dimetoksybenzoesowego w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293K oraz widmo Ramana w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{O-H}$ .

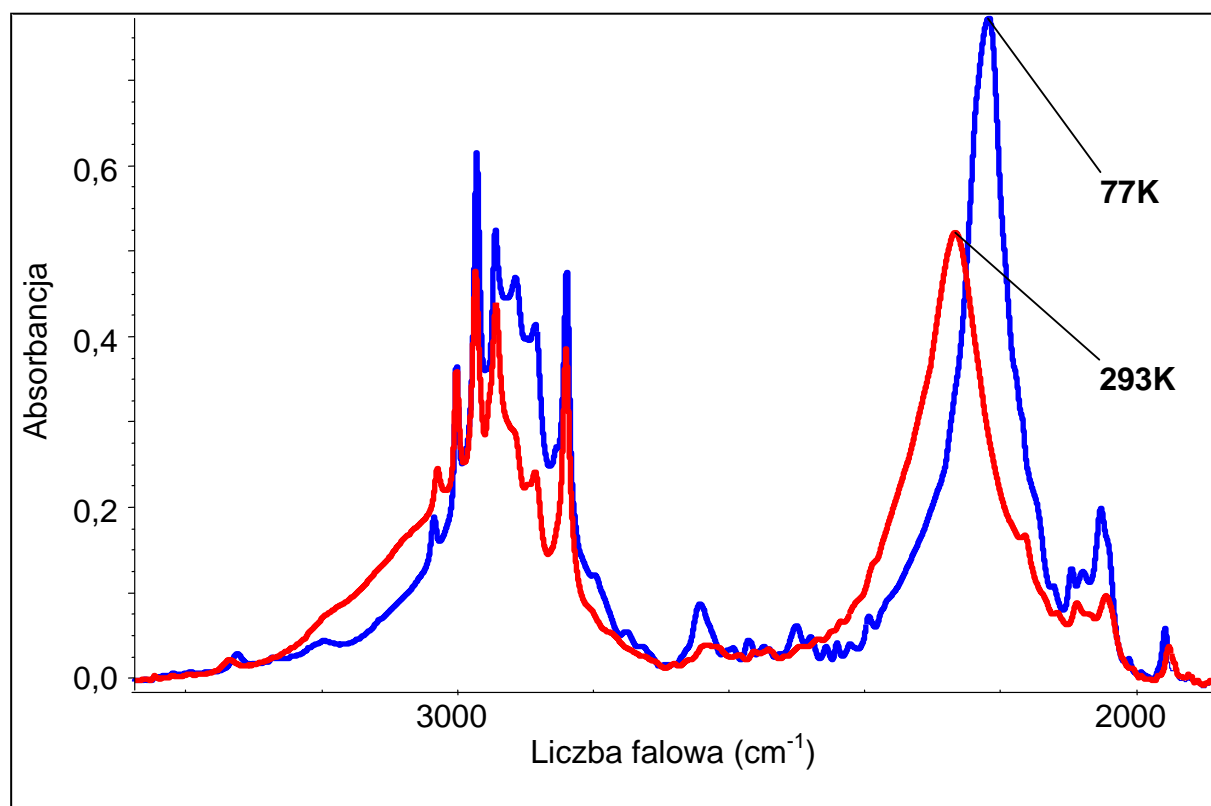


**Rys. 12.2.** Widma w podczerwieni kryształu kwasu D-2,6-dimetoksybenzoesowego (30%D, 70%H) w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293K w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ .





**Rys. 12.3.** Widma w podczerwieni kwasu 2,4,6-trimetoksybenzoesowego w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293K oraz widmo Ramana w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{O-H}$ .



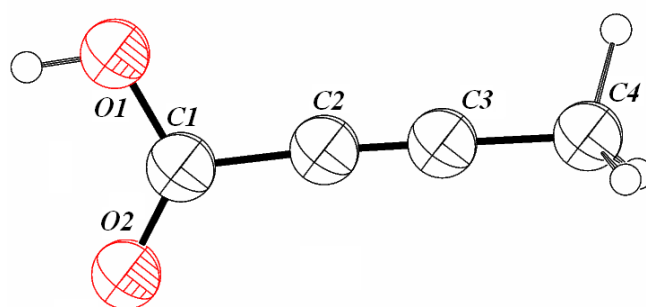
**Rys. 12.4.** Widma w podczerwieni kryształu kwasu D-2,4,6-trimetoksybenzoesowego (60%D, 40%H) w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293K w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ .

## ROZDZIAŁ 13

### KWAS 2-BUTYNOWY

#### 13.1. STRUKTURA KRYSTALOGRAFICZNA KWASU 2-BUTYNOWEGO

Kwas 2-butynowy jest żółtą substancją stałą, o temperaturze topnienia 78-80 °C. Molekuła kwasu 2-butynowego składa się z grupy karboksylowej, połączonej poprzez atom węgla, z wiązaniem potrójnym ugrupowania  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv$ . Budowę molekuły kwasu 2-butynowego przedstawiono na **Rys. 13.1**.

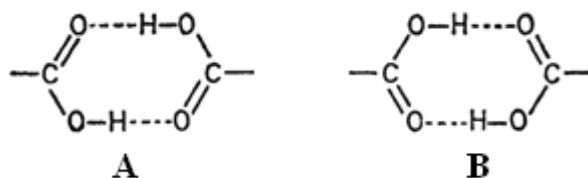


**Rys. 13.1.** Molekuła kwasu 2-butynowego w kryształach; atomy zaznaczono elipsami drgań termicznych z prawdopodobieństwem 50%; atomy tlenu oznaczono kolorem czerwonym.

Struktura krystaliczna kwasu 2-butynowego została określona metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego i opublikowana stosunkowo dawno w 1972 roku przez *Benghiata* i *Leiserowitza* [378]. Pomiary rentgenowskie monokryształów rozważanego związku wykazały, że kwas 2-butynowy istnieje w dwóch polimorficznych formach: *alfa* i *beta*. Badania przeprowadzone w 2005 roku przez *Parveena* i wsp. [379] pokazały, że polimorficzne czyste kryształy formy *alfa* kwasu 2-butynowego można otrzymać poprzez odparowanie komercyjnej substancji z roztworu chloroformu, natomiast kryształy formy *beta* można uzyskać odparowując rozważaną substancję z roztworu etanolu.



w części komórek elementarnych rozważanego związku istnieje orientacja typu *A*, w innych komórkach orientacja typu *B*. Im bardziej wyrównana jest liczba obydwu orientacji dimerów wiązań wodorowych w kryształach tym obserwowane wiązania C=O i C–O mają coraz bardziej zbliżone długości.

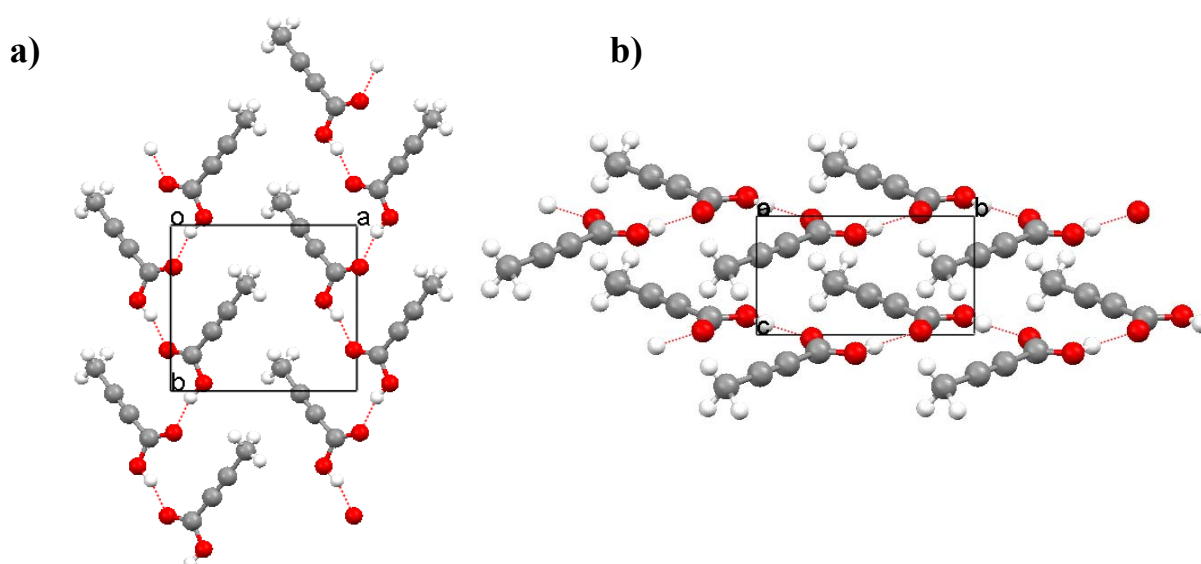


**Rys. 13.3.** Dwie prawdopodobne orientacje dimerów wiązań wodorowych fazy *alfa* kwasu 2-butyneowego.

### 13.1.2. Struktura krystalograficzna formy *beta* kwasu 2-butyneowego

Kryształ formy *beta* kwasu 2-butyneowego krystalizuje w układzie jednoskośnym o grupie symetrii przestrzennej  $P2_1$ . Rozmiary komórki elementarnej określają następujące periody identyczności:  $a = 7.887(1) \text{ \AA}$ ;  $b = 7.121(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 3.937(1) \text{ \AA}$ . Objętość komórki elementarnej jest równa  $217.6 \text{ \AA}^3$ . Kąty między osiami krystalograficznymi wynoszą kolejno:  $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 100.18(1)^\circ$ . Komórka elementarna zawiera dwie translacyjnie nierównocenne molekuly ( $Z = 2$ ).

Molekuly fazy *beta* kwasu 2-butyneowego, związane przez dwurzędową oś śrubową, są połączone w łańcuchy poprzez wiązania wodorowe  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  rozmieszczone prawie równolegle do osi krystalicznej  $b$ . Odległość między donorem i akceptorem protonu wynosi  $2.655 \text{ \AA}$  ( $\text{O-H } 0.893 \text{ \AA}$ ,  $\text{H}\cdots\text{O } 1.785 \text{ \AA}$ ,  $\text{O-H}\cdots\text{O} = 164.09^\circ$ ). Wiązania grupy karboksylowej w molekule kwasu mają różne długości tj.  $\text{C=O } 1.204 \text{ \AA}$ ,  $\text{C-O } 1.310 \text{ \AA}$ . Szkielety węglowe cząsteczek fazy *alfa* i *beta* kwasu karboksylowego są prawie współliniowe:  $\text{H}_3\text{C-C}\equiv\text{C } 179.3^\circ$  i  $179.5^\circ$ ;  $\text{C}\equiv\text{C-CO}_2\text{H } 177.6^\circ$  i  $176.4^\circ$ . Rozmieszczenie łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej fazy *beta* kwasu 2-butyneowego przedstawia **Rys. 13.4**.



**Rys. 13.4.** Łącuch wiązań wodorowych O–H...O w sieci krystalicznej fazy *beta* kwasu 2-butyнового:

a - projekcja sieci wzdłuż osi krystalograficznej *c*

b - projekcja sieci w płaszczyźnie *bc*

## 13.2. REZULTATY BADAŃ SPEKTRALNYCH

### 13.2.1 Badania wstępne

Wstępne badania kwasu 2-butyнового polegały na pomiarze widma podczerwonego roztworu, otrzymanego poprzez rozpuszczenie badanego związku w niepolarnym rozpuszczalniku tj. w  $\text{CCl}_4$ . Otrzymane widmo w zakresie pasm protonowych drgań rozciągających,  $\nu_{\text{O-H}}$ , wiązań wodorowych asocjatów kwasu 2-butyнового przedstawiono na **Rys. 13.5**.

**Rys. 13.6** przedstawia widma w podczerwieni w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{O-H}}$ , zmierzone dla polikrystalicznych próbek dwóch polimorficznych form: *alfa* i *beta* kwasu 2-butyнового w pastylce KBr, w temperaturze 293K. Na rozważanym widmie dodatkowo zostało naniesione widmo Ramana fazy *alfa* kwasu 2-butyнового umożliwiające identyfikację linii pochodzących od drgań od drgań rozciągających C–H, które nakładając się na analizowane pasmo zaburzają jego kształt. Porównanie widm w podczerwieni obydwu faz polikrystalicznych zarejestrowanych w temperaturze ciekłego azotu zaprezentowano na **Rys. 13.7**. Na **Rys. 13.8** pokazano widma próbki polikrystalicznej fazy *alfa* kwasu

2-butynowego, częściowo podstawionej deuterem w wiązaniu wodorowym, w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$ , zmierzone w temperaturach 293 i 77K.

Zmierzone widma w podczerwieni obydwu krystalicznych faz kwasu 2-butynowego posłużyły jako wzorzec dla identyfikacji faz kryształów pochodzących z innych źródeł. Widma w podczerwieni próbek polikrystalicznych substancji komercyjnej i próbki polikrystalicznej, otrzymanej po stopieniu substancji komercyjnej, różniły się. Widmo substancji komercyjnej było identyczne z widmem fazy *alfa*, zaś widmo próbki polikrystalicznej otrzymanej po stopieniu substancji komercyjnej okazało się tożsame z widmem fazy *beta*. Szczęśliwie się złożyło, że ze stopionej substancji, drogą krystalizacji ze stopu otrzymujemy fazę *beta*, o łańcuchowym ułożeniu wiązań wodorowych w sieci, czyli fazę będącą przedmiotem szczególnego zainteresowania w prezentowanej pracy doktorskiej.

Różnice pomiędzy widmami form *alfa* i *beta* są niewątpliwie związane z istotnymi różnicami w strukturze krystalograficznej obydwu faz. Są one jednakże mniejsze niż można było oczekiwać. W przypadku roztworu substancji w  $\text{CCl}_4$  mamy do czynienia z cyklicznymi dimerami wiązań wodorowych kwasu 2-butynowego. Widma w podczerwieni obydwu faz krystalicznych kwasu 2-butynowego kształtem pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  w znacznym stopniu przypominają analogiczne widmo substancji w roztworze  $\text{CCl}_4$ . To daleko idące podobieństwo wszystkich trzech widm jest zastanawiające i wymaga wyjaśnienia.

Widma próbek polikrystalicznych obydwu faz posiadają charakterystyczny układ linii widmowych, tworzących strukturę dwugałęziową pasma (typową dla widm centro-symetrycznych dimerów wiązań wodorowych). Po stronie krótkofalowej występuje trochę rozmyta, intensywna gałąź widmowa, zaś po stronie długofalowej znajdują się mniej intensywne linie widmowe dobrze wykształconej, regularnej progresji niskiej częstości. Ten fakt jest również zaskakujący, gdyż raczej należało oczekiwać kształtu widma wynikającego ze struktury krystalicznej fazy *beta*, typowego dla związków łańcuchowych. Dla układu łańcuchowego wiązań wodorowych należałoby oczekiwać struktury subtelnej pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  o charakterystycznym układzie gałęzi widmowych, występujących w odwrotnej sekwencji niż w widmach cyklicznych układów dimerowych [180,295,301].

Pasma protonowych drgań rozciągających,  $\nu_{\text{O-H}}$ , obydwu form polikrystalicznych, obejmują prawie identyczny zakres częstości tj. od  $3300\text{ cm}^{-1}$  do  $2300\text{ cm}^{-1}$ . W temperaturze pokojowej gałąź krótkofalowa widm fazy *alfa*, jak i formy *beta*, jest rozmyta, podczas gdy gałąź długofalowa składa się z dobrze rozdzielonych, intensywnych linii spektralnych. Należy podkreślić, że widma polikrystalicznych próbek obydwu faz różnią się od siebie głównie stosunkiem intensywności obydwu gałęzi. W widmie fazy *alfa* bardziej intensywna jest gałąź

wysokiej częstotliwości, natomiast gałęzie pasma  $\nu_{O-H}$  fazy *beta* charakteryzują się prawie jednakowymi intensywnościami.

W tym miejscu należy także zauważyć, że wąskie, intensywne pasmo występujące zarówno w widmie tak fazy *alfa*, jak i *beta*, zmierzone przy częstotliwości ok.  $2252\text{ cm}^{-1}$ , pochodzi od drgań rozciągających wiązania potrójnego,  $-C\equiv C-$ , w molekułach kwasu. Pasmo to leży w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{O-D}$  w widmach deuterowej pochodnej kwasu 2-butynewego, zaburzając w sposób istotny jego strukturę subtelą.

### 13.2.2. Spolaryzowane widma monokryształów fazy *beta* kwasu 2-butynewego

Dalsze badania polegały na pomiarach widm w podczerwieni monokrystalicznych próbek czystej izotopowo fazy *beta* kwasu 2-butynewego oraz próbek po częściowej wymianie izotopowej H/D, w różnych temperaturach, stosując światło spolaryzowane. Widma podczerwone kryształu fazy *beta* kwasu 2-butynewego, w zakresie częstotliwości protonowych drgań rozciągających  $\nu_{O-H}$ , zmierzone dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków wektora elektrycznego promieniowania podczerwonego (wzdłuż osi krystalicznych *b* i *c*) w temperaturze pokojowej zaprezentowano na **Rys. 13.9**. Analogiczne, spolaryzowane widma tej samej próbki, w tym samym zakresie częstotliwości, zarejestrowane w temperaturze ciekłego azotu przedstawiono na **Rys. 13.10**.

Spolaryzowane widma w zakresie częstotliwości pasm *szczątkowych*  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  dla fazy *beta* kwasu 2-butynewego, po częściowej wymianie izotopowej protonów na deuterony w wiązaniach wodorowych (20%H i 80%D), przedstawione zostały na **Rys. 13.11** (temp. 293K) i **13.12** (temp. 77K).

Na **Rys. 13.13** zaprezentowano efekt wpływu temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną pasma  $\nu_{O-H}$  widm podczerwonych monokrystalicznych próbek czystego izotopowo kwasu 2-butynewego. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną *szczątkowych* pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  przedstawiono na **Rys. 13.14**.

### 13.3. ANALIZA SPOLARYZOWANYCH WIDM W PODCZERWIENI MONOKRYSTAŁÓW FAZY *BETA* KWASU 2-BUTYNOWEGO

#### 13.3.1. Efekty dichroizmu liniowego w zakresie częstotliwości pasma $\nu_{O-H}$

W zakresie widmowym pasma  $\nu_{O-H}$  (**Rys. 13.9 i Rys. 13.10**) możemy zauważyć efekty dichroizmu liniowego związane z orientacją wektora elektrycznego  $E$  wiązki światła spolaryzowanego względem sieci wiązań wodorowych kryształu. Gałęzie spolaryzowanych komponent pasm  $\nu_{O-H}$ , długo- i krótkofalowa, zmierzone dla różnych orientacji wektora pola elektrycznego  $E$  tylko nieznacznie różnią się od siebie względnym rozkładem intensywności. Pasma składowe  $\nu_{O-H}$  zmierzone dla wektora  $E$  spolaryzowanego wzdłuż łańcucha (osi krystalograficznej  $b$ ) i w drugim przypadku, prostopadle do niego, są do siebie prawie idealnie proporcjonalne. Obniżenie temperatury do 77K także nie zmienia w istotny sposób własności polaryzacyjnych widma kryształu w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{O-H}$ .

Przedstawione efekty dichroizmu w widmach kryształu są zaskakujące zważywszy na to, że cząsteczki fazy *beta* kwasu 2-butynowego tworzą wodorowo związane łańcuchy, zaś przez pojedynczą komórkę sieci przechodzi jedynie jeden łańcuch molekuł ( $Z=2$ ). W przypadku takich układów zorientowanych łańcuchów wiązań wodorowych, podstawowy efekt polaryzacyjny powinien wiązać się z orientacją wektora pola elektrycznego  $E$  względem łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej, w warunkach eksperymentalnych. W wyniku wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych pomiędzy wiązaniami wodorowymi, ułożonymi w łańcuch o formie *zygzaku*, w zależności od orientacji wektora  $E$  względem kierunku łańcucha (wzdłuż łańcucha czy też prostopadle do niego), uzyskane widma powinny różnić się istotnie stosunkiem intensywności gałęzi, krótko- do długofalowej pasma  $\nu_{O-H}$ . Tego rodzaju efekt dichroizmu liniowego powinien różnicować własności skrajnych gałęzi pasma. Brak w widmach spolaryzowanych kryształu fazy *beta* kwasu 2-butynowego wyżej opisanych efektów dichroizmu jest sprzeczny z przewidywaniami opartymi o teorię *ekscytonową* widm kryształów molekularnych.

Pomimo częściowego zaburzenia własności spektralnych pasma  $\nu_{O-D}$  przez kontur pasma wiązania potrójnego,  $\nu_{C\equiv C}$ , wydaje się, że wykazuje ono jakościowo podobne efekty polaryzacyjne jak pasmo  $\nu_{O-H}$ . A zatem dla pasma  $\nu_{O-D}$  prawdopodobnie nie stwierdza się zauważalnych różnic w własnościach polaryzacyjnych jego skrajnych gałęzi.



### 13.3.2. Efekty dichroizmu liniowego w zakresie częstości pasma $\nu_{O-D}$

Na podstawie analizy widm w podczerwieni kryształów fazy *beta* deuterowej formy kwasu 2-butynewego przedstawionych na **Rys. 13.11, 13.12** możemy zauważyć, że pasmo  $\nu_{O-D}$  występuje w zakresie częstości  $2500\text{ cm}^{-1}$  -  $1900\text{ cm}^{-1}$ . Tak się niestety niefortunnie składa, że w tym zakresie widmowym występuje także pasmo będące atrybutem drgań rozciągających wiązania potrójnego,  $-C\equiv C-$ , kwasu 2-butynewego, dlatego kształt pasma  $\nu_{O-D}$  jest zaburzony przez nakładanie się jego konturu z konturem pasma drgania wiązania potrójnego, przez co utrudniona jest analiza omawianego pasma. Można jednakże zauważyć, że pasmo  $\nu_{O-D}$  ma jakościowo zbliżone własności spektralne do pasma  $\nu_{O-H}$ , charakteryzując się również dwugłęziową strukturą, wykazuje podobne efekty polaryzacyjne i temperaturowe jak pasmo  $\nu_{O-H}$ .

### 13.3.3. Efekty temperaturowe w widmach kryształów fazy *beta* kwasu 2-butynewego

Analizując **Rys. 13.13 i 13.14** przedstawiające wpływ temperatury na bardziej intensywną składową pasma  $\nu_{O-H}$  kryształów kwasu 2-butynewego widzimy, że efekt temperaturowy, spowodowany obniżeniem temperatury do 77K, polega na pewnym wzroście intensywności zarówno krótko, jak i długofalowej gałęzi tego pasma. Obniżenie temperatury, z 293K do 77K, powoduje także lekkie zwężenie krótkofalowej gałęzi każdego z pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ . Można jednak zauważyć, że w temperaturze pokojowej gałęzie pasma  $\nu_{O-H}$  w zakresie krótko- jak i długofalowym charakteryzowały się zbliżonymi intensywnościami, natomiast w przypadku temperatury ciekłego azotu najintensywniejsza stała się gałąź długofalowa. Obniżenie temperatury nie wywołuje zauważalnych różnic pomiędzy własnościami polaryzacyjnymi gałęzi pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ .

### 13.3.4. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów fazy *beta* kwasu 2-butynewego

Analizując widma w podczerwieni, w znacznym stopniu zdeuterowanych próbek monokrystalicznych fazy *beta* kwasu 2-butynewego (**Rys. 13.11 i 13.12**) widzimy, że rosnący stopień rozcieńczenia izotopowego deuterem nie wpływa w istotny sposób na położenie, kształt i stosunek intensywności gałęzi pasma *szczątkowego*  $\nu_{O-H}$ . Należy ono do pozostałych protonów w próbce, niewymienionych na deuterony. Pasma *szczątkowe*  $\nu_{O-H}$  wykazuje prawie

takie same efekty polaryzacyjne, efekt temperaturowy, jak pasmo  $\nu_{O-H}$  próbek krystalicznych, czystych izotopowo. Podobna jakościowo uwaga dotyczy własności pasma *szczątkowego*  $\nu_{O-D}$  mierzonego dla próbek zdeuterowanych jedynie w stopniu nieznacznym i porównywanego z pasmem  $\nu_{O-D}$  próbek o zawartości deuteronów powyżej 80%.

### 13.4. OBLICZENIA MODELOWE KSZTAŁTÓW PASM $\nu_{O-H}$ I $\nu_{O-D}$

#### 13.4.1. Wybór układu modelowego dla ilościowej interpretacji widm wiązania wodorowego w podczerwieni

Analizę właściwości spektralnych kryształów fazy *beta* kwasu 2-butynowego można było dokonać wykorzystując w tym celu program *DIMER*, przeprowadzający obliczenia modelowe kształtów krystalicznych pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , w ramach teorii *silnego sprzężenia* [273]. Należało oczekiwać, że wyniki obliczeń modelowych pozwolą znaleźć odpowiedź na następujące pytanie: między którymi wiązaniami wodorowymi komórki elementarnej zachodzą najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe, odpowiedzialne za kształt widm podczerwonych wiązania wodorowego i deuterowego kryształów kwasu 2-butynowego. Z dotychczasowych ustaleń wynika również, że pary wiązań wodorowych, najsilniej sprzężone ekscytonowo, jednocześnie najefektywniej uczestniczą w *dynamicznych oddziaływaniach kooperatywnych*, odpowiedzialnych za procesy *samoorganizacji izotopowej H/D* [110,303].

W teorii *silnego sprzężenia* kształt pasma  $\nu_{O-H}$  zależy od wartości parametrów sprzężenia: (i) parametru dystorsji,  $b_H$  i (ii) parametrów oddziaływania rezonansowego,  $C_0$  i  $C_1$ . Parametr  $b_H$  opisuje zmiany w geometrii równowagowej dla niskoenergetycznych drgań rozciągających wiązań wodorowych towarzyszące wzbudzeniu ruchu protonu, zaś parametry  $C_0$  i  $C_1$  są odpowiedzialne za wibracyjne oddziaływania ekscytonowe pomiędzy wiązaniami wodorowymi w dimerze, w wzbudzonym stanie ruchów protonów [110,157,241,273]. Należy jednakże wspomnieć, że spektralne własności dimerów wiązań wodorowych silnie zależą od ich geometrii. I tak widma cyklicznych, centrosymetrycznych dimerów różnią się zasadniczo pod względem rozkładu intensywności w pasmach  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , własności polaryzacyjnych, od widm zgiętych dimerów liniowych. A zatem, aby określić jaki agregat wiązań wodorowych odpowiedzialny jest za generację widma w podczerwieni, należy przeanalizować związek pomiędzy kształtem pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  a ich własnościami polaryzacyjnymi.

### 13.4.2. Model liniowego dimeru wiązań wodorowych

Pierwsze podejście do rozwiązania problemu badawczego oparte było na założeniu, że za widmo odpowiada zgięty dimer liniowy, z wiązaniami wodorowymi połączonym jak „głowa do ogona”. Pasma  $\nu_{O-H}$  jak i pasmo  $\nu_{O-D}$  było traktowane jako superpozycja dwóch składowych pasm, każde o innym pochodzeniu. Gałąź bardziej długofalowa każdego z pasm związana być powinna z protonowym drganiem rozciągającym „w fazie” w takim dimerze. W tym przypadku gałąź tę generuje przejście dipolowo dozwolone przez reguły symetrii. Gałąź bardziej krótkofalowa związana jest z drganiem protonowym rozciągającym „w przeciw-fazie”. Ostatnie przejście, dla idealnie osiowej symetrii dimeru powinno być zabronione. Ponadto obydwie widma składowe powinny istotnie różnić się polaryzacjami wektorów wibracyjnych momentów przejść. W oparciu o wyniki spektralne uzyskane dla kryształów fazy *beta* kwasu 2-butynewego okazało się jednak, że pasma  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  kryształu nie dają się zreprodukować ilościowo przy tym wstępnym założeniu, które wydaje się być najbardziej sensowne, tak ze względu na symetrię przestrzenną kryształu jak i ze względu na niezwykle prostą strukturę sieci, z  $Z = 2$ .

### 13.4.3. Dimer o bocznym, antyrównoległym ułożeniu wiązań wodorowych

Kolejne podejście dokonane zostało przy założeniu, że jednostką struktury sieci kryształu, będącą nośnikiem podstawowych własności spektralnych kryształu, jest quasi-centrosymetryczny dimer wiązań wodorowych o ułożeniu tych wiązań typu „side-to-side”. Również w tym podejściu, każde z pasm  $\nu_{O-H}$  jak i  $\nu_{O-D}$  jest traktowane jako superpozycja dwóch składowych pasm o różnym pochodzeniu. Długofalowa gałąź każdego pasma pokrywa się z tzw. pasmem „minus”, które odpowiada dipolowo zabronionemu przejściu do stanu wzbudzonego pełnosymetrycznych protonowych drgań rozciągających, w wiązaniami wodorowych dimeru centrosymetrycznego. Gałąź krótkofalowa każdego z pasm jest reprodukowana przez tzw. pasmo „plus” i opisuje dozwolone przez symetrię wzbudzenie niepełnosymetrycznych drgań protonowych wiązań wodorowych, dimeru centrosymetrycznego. Przejście zabronione staje się aktywne w wyniku działania wibronowego mechanizmu promocji zabronionego przejścia w podczerwieni. Dlatego pasmo związane z tym przejściem może być obecne na widmie dimeru [110,157,241].

Obydwie przejścia, partycypujące w generacji każdego z analizowanych pasm, powinny charakteryzować się identycznymi własnościami polaryzacyjnymi [110,157,241].

Ten drugi model okazał się więc niespodziewanie trafny w opisie własności widm kryształu fazy *beta*, pozwalając na niezłą reprodukcję kształtów pasm  $\nu_{O-H}$  jak i  $\nu_{O-D}$  z widm kryształu, w pełni korelując jednocześnie z ich własnościami polaryzacyjnymi.

#### 13.4.4. Wyniki obliczeń modelowych

Na **Rys. 13.15** przedstawiono wynik obliczeń modelowych, dotyczący ilościowego odtworzenia konturu *szczątkowego* pasma  $\nu_{O-H}$ . Wynik ilościowego odtworzenia kształtu konturu pasma  $\nu_{O-D}$  widma kryształu fazy *beta* kwasu 2-butynowego rozcieńczonego izotopowo deuterem został zaprezentowany na **Rys. 13.16**.

Obliczone w ramach modelu *silnego sprzężenia*: kształt konturu *szczątkowego* pasma  $\nu_{O-H}$  oraz kształt pasma  $\nu_{O-D}$ , dla dimeru o quasi-antyrownoległym ułożeniu wiązań wodorowych, przy następujących zestawach parametrów sprzężenia:

- pasmo  $\nu_{O-H}$ :  $b_H = 1.3$ ,  $C_0 = 1.0$ ,  $C_1 = 0.0$ ,  $F^+ = 0.8$ ,  $F^- = 1.0$ ,  $\Omega_{O...O} = 100 \text{ cm}^{-1}$ ,
- pasmo  $\nu_{O-D}$ :  $b_H = 0.2$ ,  $C_0 = 1.0$ ,  $C_1 = 0.0$ ,  $F^+ = 0.7$ ,  $F^- = 1.0$ ,  $\Omega_{O...O} = 100 \text{ cm}^{-1}$ ,

reprezentują daleko idące podobieństwo własności spektralnych do analogicznych własności widm eksperymentalnych.

### 13.5. ANOMALNY EFEKT ODDZIAŁYWAŃ EKSCYTONOWYCH W KRYSZTALE FAZY *BETA* KWASU 2-BUTYNOWEGO

Z analizy spolaryzowanych widm w podczerwieni kryształów kwasów karboksylowych o strukturach sieci utworzonych przez cykliczne centrosymetryczne dimery kwasów wynika, że pasma  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  charakteryzują się strukturą dwugałęziową. Obydwie gałęzie każdego z analizowanych pasm mają prawie identyczne własności polaryzacyjne w całym zakresie częstości każdego z pasm [157,166,167]. A zatem, aby zrozumieć w pełni widma w podczerwieni fazy *beta* kwasu 2-butynowego należy wyjaśnić ich uderzające podobieństwo do widm w podczerwieni innych układów molekularnych, tworzących w sieci krystalicznej cykliczne dinery wiązań wodorowych.

Na podstawie analizy efektów dichroizmu w widmach w podczerwieni kryształów fazy *beta* kwasu 2-butynowego można wysnuć konkluzję, że spodziewane oddziaływania ekscytonowe zachodzące w ramach pojedynczego łańcucha w rzeczywistości nie występują (lub są bardzo słabe), nie determinując w oczekiwany sposób podstawowych własności spektralnych wiązania wodorowego w kryształach. Paradoksalnie najsilniejsze wydają się być

oddziaływania *boczne*, polegające na wzajemnym sprzężeniu ekscytonowym pomiędzy wiązaniami wodorowymi należącymi do sąsiadujących łańcuchów zasocjowanych molekuł. To właśnie te oddziaływania najprawdopodobniej determinują podstawowe własności spektralne kryształów fazy *beta*. Efekty rozcieńczenia izotopowego sugerują, że w oddziaływania takie w dalszym ciągu zaangażowane są pary wiązań wodorowych. Takie dwójki sprzężonych wiązań wodorowych, pod względem własności spektralnych, zachowują się jak centrosymetryczne dimery. W wyniku takiego *bocznego* sprzężenia wiązań wodorowych mogą wystąpić słabe jedynie bardzo małe różnice w własnościach polaryzacyjnych pomiędzy skrajnymi gałęziami każdego z pasm,  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , które mają kształty typowe dla widm centrosymetrycznych dimerów [174-179,183].

Należy tutaj podkreślić, że zjawisko wyżej opisane występuje wbrew wyznaczonej strukturze rentgenowskiej kryształów fazy *beta* kwasu 2-butynowego, danej grupą przestrzenną  $P2_1$  i  $Z = 2$ . Grupa przestrzenna kryształu nie posiada operacji odbicia w centrum symetrii, stąd obecność centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych jest wykluczona. Z teorii *ekscytonowej* i praw symetrii wynika również, że translacyjnie równocenne molekuly nie dają rozszczepień ekscytonowych w widmach kryształów. Należy więc zastanowić się, dlaczego kryształy fazy *beta* kwasu 2-butynowego posiadają tak bardzo zbliżone własności spektralne w badanym zakresie częstości do układów, których cząsteczki tworzą dimery w sieciach krystalicznych. Trzeba także zadać sobie pytanie, czy w przypadku tych kryształów istnieje potencjalna możliwość powstania centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych? Jeśli takie dimery powstają, to w jaki sposób?

### 13.6. ŹRÓDŁO CHARAKTERU DIMEROWEGO WIDM W PODCZERWIENI KRYSZTAŁÓW FAZY *BETA* KWASU 2-BUTYNOWEGO

W teorii *ekscytonowej* ciała stałego nośnikiem podstawowych własności spektralnych kryształu molekularnego jest komórka elementarna. W przypadku kryształów fazy *beta* kwasu 2-butynowego, za właściwości spektralne odpowiadać powinny dwie translacyjnie nierównocenne cząsteczki w komórce, połączone łańcuchowo wiązaniami wodorowymi. Dla grupy przestrzennej symetrii kryształu  $P2_1$  i przy  $Z = 2$  spodziewać się należy sprzężeń ekscytonowych pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi, wyłącznie w ramach pojedynczego łańcucha. Sprzęgać się ze sobą w ten sposób powinny sąsiadujące wiązania wodorowe w indywidualnej komórce elementarnej sieci. Konsekwencją

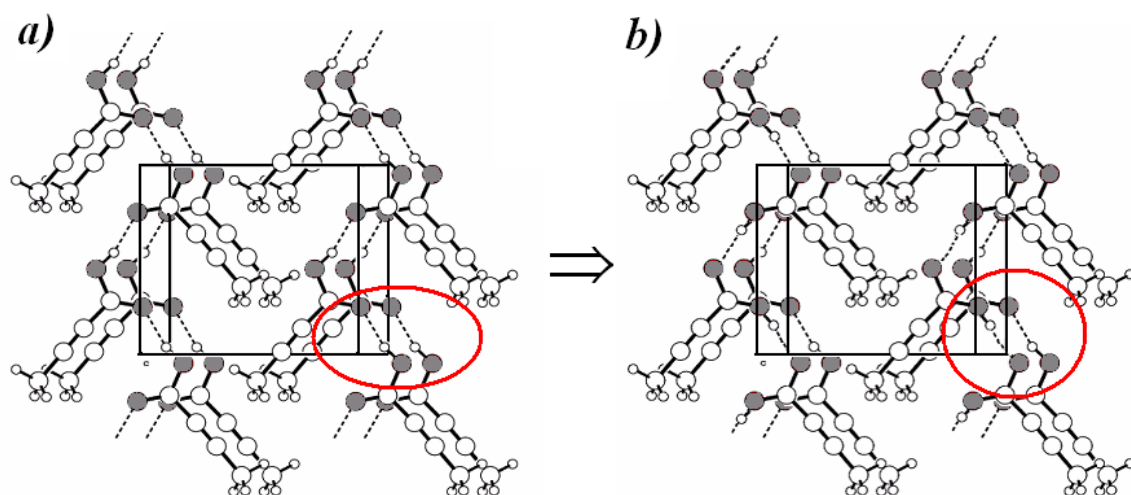
oddziaływania w obrębie jednego łańcucha powinny być spektralnie widoczne efekty polaryzacyjne, różnicujące dwie rozszczepione gałęzie każdego z pasm,  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ .

Przytoczone powyżej wyniki eksperymentalne (głównie efekty dichroizmu liniowego) pokazują jednakże, że w widmach kryształu obserwowane są efekty, które absolutnie nie powinny wystąpić dla tego typu sieci. Za opisane efekty spektralne wydaje się być jednoznacznie odpowiedzialna większa komórka elementarna, niż ta określona w badaniach rentgenowskich, tzn. zawierająca więcej niż 2 wiązania wodorowe.

Najbardziej prawdopodobnym wytłumaczeniem opisanego paradoksu jest, że dany rozkład protonów w mostkach wodorowych określonej komórki elementarnej wymusza przeskok protonów w wiązaniach wodorowych sąsiadujących komórek elementarnych. Prowadzi to do sytuacji, że wiązania wodorowe sąsiadujących komórek elementarnych, ze szczególnym uwzględnieniem położenia protonów, przestają być translacyjnie równocenne, będąc związane ze sobą relacją odbicia w centrum symetrii. W rezultacie efektywna komórka elementarna, adekwatna w opisie własności spektralnych kryształu, powiększa się dwukrotnie w stosunku do rozmiarów komórki wynikających z pomiarów rentgenowskich. Zawiera ona teraz łącznie cztery wiązania wodorowe podzielone na dwa centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych. Każde wiązanie wodorowe takiego układu dimerowego należy jednak do innego łańcucha [380].

Opisane zjawisko kolektywnego przeskoku protonu w sieci kryształu fazy *beta* kwasu 2-butynowego schematycznie przedstawiono na **Rys. 13.17**, w oparciu o dane strukturalne zaczerpnięte z bazy krystalograficznej *CCDC (Cambridge Crystallographic Data Center)* [381].

Przewidywany efekt ma uzasadnienie w nowo odkrytych, kooperatywnych własnościach wiązań wodorowych. *Dynamiczne oddziaływania kooperatywne* w sieci wiązań wodorowych kryształu kwasu 2-butynowego, poprzez modyfikację struktury sieci (co zachodzi w wyniku kolektywnego przeskoku protonów w sieci wiązań wodorowych) prowadzą do powstania struktury sieci trwalszej termodynamicznie. Utworzenie centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych w sieci kryształu umożliwia zaistnienie *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*, które efektywnie obniżają energię sieci, w stosunku do wartości energii odpowiadającej strukturze sieci określonej drogą badań rentgenowskich.



**Rys. 13.17.** Schematycznie przedstawione zjawisko kolektywnego przeskoku protonu w mostkach wodorowych kryształów fazy *beta* kwasu 2-butynowego (dane krystalograficzne wg [381](#)):

**a** - sieć krystaliczna przed przeskakiem protonu,

**b** - sieć krystaliczna po przeskoku protonu.

Postulowany efekt nie jest sprzeczny z opublikowanymi wynikami badań rentgenowskiej struktury kryształu. Metodami rentgenowskimi nie można jednak bezpośrednio ustalić pozycji protonów w mostkach wodorowych, jako że dyfrakcja promieni X zachodzi na elektronach atomów tworzących molekuły w sieciach krystalicznych. Protony w praktyce pozbawione są ładunku elektronowego, stąd położenia ich nie mogą być określone metodami rentgenowskimi, gdyż „gole” protony nie uczestniczą w zjawisku dyfrakcji promieni X.

Zmienione położenie protonów nie powinno więc w znaczący sposób wpływać na ustalenia struktury i parametrów sieci kryształu, gdyż w praktyce jest to struktura sieci ciężkich atomów. Dlatego też postulowany efekt „wymuszonego” przegrupowania protonów, w sąsiedztwie łańcucha wiązań wodorowych wydaje się być trudny do identyfikacji metodami dyfrakcyjnymi. Dodatkowym wzmocnieniem argumentacji na rzecz istnienia tego hipotetycznego zjawiska w kryształach fazy *beta* kwasu 2-butynowego jest również fakt, że badacze struktury rentgenowskiej tej substancji relacjonowali znaczne trudności w jej dokładnym wyznaczeniu [[378](#)]. Być może, miało to związek z postulowanym efektem przegrupowania protonów.



### 13.7. WIDMA ROZCIENICZONYCH IZOTOPOWO KRYSTAŁÓW – MECHANIZMY GENERACJI

Porównując widma w podczerwieni kryształów fazy *beta* kryształów kwasu 2-butynowego, o wysokim stopniu wymiany protonów na deuterony w mostkach wodorowych, można zauważyć, że własności spektralne gałęzi pasma *szczątkowego*  $\nu_{O-H}$  nie uległy zmianie w stosunku do analogicznych własności pasma  $\nu_{O-H}$ , zmierzonego dla izotopowo czystych kryształów. Z kolei, również *szczątkowe* pasmo  $\nu_{O-D}$  ma własności polaryzacyjne i temperaturowe jakościowo podobne do własności pasma  $\nu_{O-D}$ , kryształów o najwyższym stopniu zdeuterowania. Pasma *szczątkowe*  $\nu_{O-H}$  mają w dalszym ciągu własności polaryzacyjne i rozkład intensywności typowy dla widm centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych w kryształach. Podobnie zachowują się pasma *szczątkowe*  $\nu_{O-D}$ .

Chcąc wytłumaczyć wyżej wymienione efekty rozcieńczenia izotopowego należy wziąć pod uwagę nowo odkryte mechanizmy, takie jak: łamanie oscylacyjnych reguł wyboru dla dipolowych przejść w podczerwieni w widmach centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych [252] czy też mechanizmy *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*, odpowiedzialne za zjawisko tzw. *samoorganizacji izotopowej H/D* dla układów wiązań wodorowych [110,303].

Z dotychczasowych ustaleń wynika również, że jeżeli ma miejsce *samoorganizacja izotopowa H/D* w łańcuchu to oznacza, że najsilniejsze są wibracyjne oddziaływania ekscytonowe dotyczą sąsiadujących, translacyjnie nierównocennych wiązań wodorowych w ramach jednego łańcucha jednej komórki elementarnej. Jeżeli natomiast w niektórych układach krystalicznych występuje *samoorganizacja izotopowa H/D* pomiędzy wiązaniami wodorowymi dwóch łańcuchów, to tych właśnie wiązań wodorowych dotyczą najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe.

Analizując spolaryzowane widma podczerwone kwasu 2-butynowego można postawić tezę, że w przypadku tego układu zachodzi zjawisko wysoce anomalne zjawisko *samoorganizacji izotopowej H/D*, czyli efekt polegający na nielosowym rozkładzie protonów i deuteronów pomiędzy wiązaniami wodorowymi w sieciach częściowo zdeuterowanych próbek monokrystalicznych.

Należy jednakże się zastanowić, w jaki sposób zachodzi zjawisko *samoorganizacji izotopowej H/D* w kryształach fazy *beta* kwasu 2-butynowego. Na podstawie wspomnianych wyżej faktów wiemy, że za właściwości spektralne fazy *beta* kryształów kwasu 2-butynowego odpowiada modelowy dimer wiązań wodorowych, powstający w wyniku kolektywnego przeskoku protonów w mostkach wodorowych w sąsiadujących łańcuchach,



względem łańcucha referencyjnego. Za zjawisko *samoorganizacji izotopowej* H/D w tak zmodyfikowanej sieci wiązań wodorowych są odpowiedzialne takie, jak wyżej opisane, dimery.

Centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych, z *quasi*-antyrownoległym układem wiązań wodorowych, okazały się być tworamii stabilniejszymi termodynamicznie od układów dimerowych, z równoległym ułożeniem wiązań wodorowych. Dimer centrosymetryczny swoją trwałość czerpie również z *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* pomiędzy wiązaniami wodorowymi. Dimer taki jest na tyle trwały, że jest zdolny do przytrzymania obok siebie jednakowe izotopy wodoru w sprzężonych między sobą mostkach wodorowych. Tak więc w kryształach fazy *beta* kwasu 2-butynewego, zjawisko *samoorganizacji izotopowej* H/D zachodzi nie pomiędzy wiązaniami wodorowymi jednego łańcucha, ale pomiędzy wiązaniami wodorowymi dwóch łańcuchów należących do dwóch sąsiadujących komórek elementarnych. By do tego doszło, musi najpierw w sąsiadujących łańcuchach wiązań wodorowych nastąpić wymuszony przeskok protonów.

Opisany powyżej efekt wymuszonego przeskoku protonów, który zachodzi pomiędzy ciężkimi atomami mostków wodorowych sąsiadujących komórek elementarnych, jest zjawiskiem przyrodniczym, niemającym swojego odpowiednika w zachowaniu innych, dotychczas opisywanych układów krystalicznych o łańcuchowym ułożeniu wiązań wodorowych. Należy wspomnieć, że podobne jakościowo zjawisko zostało zauważone w przypadku kwasu 2-furanowego, którego cząsteczki tworzą w sieci krystalicznej centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych [183] a także w sieci krystalicznej fazy *alfa* kwasu 2-butynewego. Jak wspomniano w **Rozdziale 13.1.1**, w fazie krystalicznej *alfa* kwasu 2-butynewego panuje orientacyjne nieuporządkowanie w ułożeniu protonów, przejawiające się w zbliżonych długościach kowalencyjnych wiązań C–O. Wymienione powyżej przypadki łączy wspólna własność sieci wymienionych kryształów wyrażająca się faktem występowania jedynie dwóch molekuł w komórce elementarnej (tj.  $Z=2$ ).

### **13.8. WPLYW STRUKTURY ELEKTRONOWEJ MOLEKUŁ KWASU 2-BUTYNOWEGO NA WŁASNOŚCI SPEKTRALNE KRYSZTAŁU**

Przedstawione powyżej wyniki eksperymentalne sugerują również, że struktura elektronowa molekuł kwasu 2-butynewego determinuje własności spektralne kryształów fazy *beta* tego związku. Nienasycony fragment struktury molekuł kwasu 2-butynewego,  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-$ , o własnościach wyciągania elektronów z wiązań wodorowych, osłabia wibronowy

mechanizm *oddziaływań kooperatywnych*, zachodzących w ramach jednego łańcucha. Uprzywilejowany zostaje natomiast wibronowy mechanizm *oddziaływań kooperatywnych*, obejmujący wiązania wodorowe należące do dwóch, sąsiadujących ze sobą łańcuchów wiązań wodorowych. Grupa  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-$  upodabnia własności elektronowe wiązań wodorowych fazy *beta* kwasu 2-butynowego do własności reprezentowanych przez układy, charakteryzujące się *oddziaływaniami kooperatywnymi*, prowadzącymi do *samoorganizacji izotopowej H/D*, z udziałem wiązań wodorowych sąsiadujących łańcuchów. A zatem własności spektralne kryształów kwasu 2-butynowego najbliższe są, wbrew rentgenowskiej strukturze kryształu, własnościom układów opisanych w poprzednich rozdziałach pracy doktorskiej, takim jak: 3-hydroksybenzaldehyd, 4-hydroksybenzaldehyd, kwas 3,4-dimetoksyfenylooctowy czy kwas octowy [181,350].

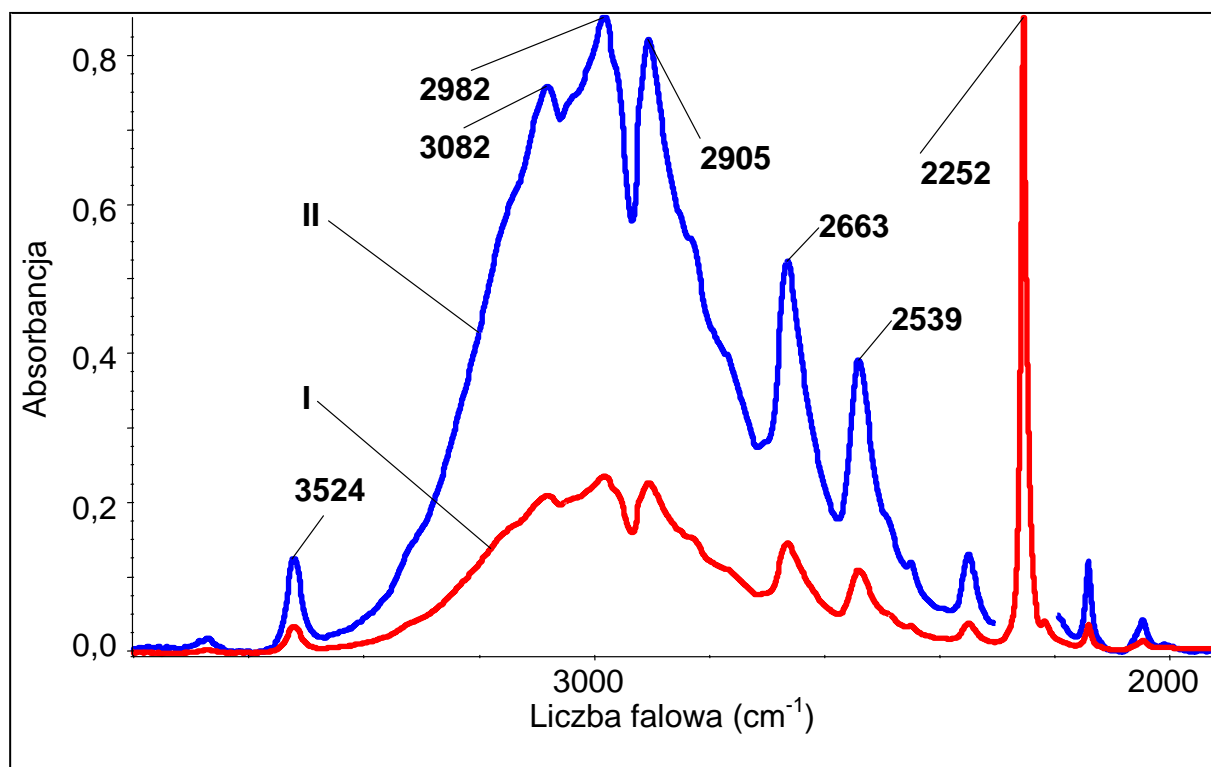
### 13.9. PODSUMOWANIE

Przedmiotem zainteresowania w tym projekcie badawczym było wyjątkowe spektralnie zachowanie się kryształów fazy *beta* kwasu 2-butynowego. Zamiast oddziaływań ekscytonowych, angażujących sąsiadujące wiązania wodorowe z łańcucha zasocjowanych molekuł wynikających jednoznacznie z symetrii przestrzennej sieci krystalicznej, widoczne są efekty spektralnie oddziaływań ekscytonowych, których nie powinno być. Są to oddziaływania *boczne* pomiędzy translacyjnie równocennymi wiązaniami wodorowymi. To zachowanie spektralne jest więc wbrew wyznaczonej strukturze rentgenowskiej kryształów fazy *beta* kwasu 2-butynowego i w sprzeczności z teorią *ekscytonową* ciała stałego opisującą pierwotnie widma elektronowe kryształów aromatycznych węglowodorów [274,275].

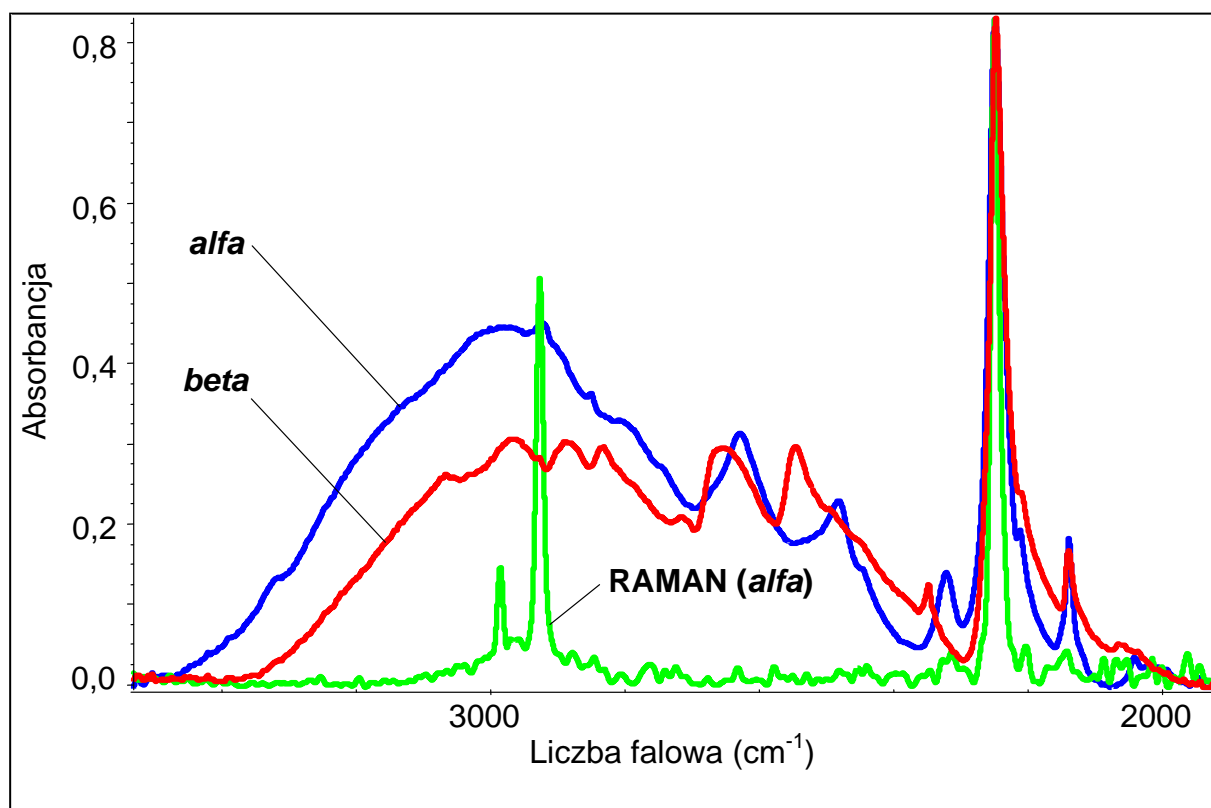
Analiza widm spolaryzowanych w podczerwieni kryształów kwasu 2-butynowego pozwoliła na wykrycie nowego zjawiska, które jest współodpowiedzialne za generację pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$ . Po rozważeniu efektów polaryzacyjnych, temperaturowych oraz efektów rozcieńczenia izotopowego okazało się, że przyczyną wyjątkowego zachowania kryształów tegoż kwasu jest kolektywny przeskok protonów w łańcuchach wiązań wodorowych sąsiadujących komórek elementarnych, względem łańcucha referencyjnego. Konsekwencją przeskoku protonów były powstałe oddziaływania ekscytonowe, obejmujące wiązania wodorowe łańcuchów należących do sąsiadujących komórek elementarnych. Utworzone w ten sposób dimery wiązań wodorowych zostały uznane za źródło podstawowych właściwości spektralnych kryształów kwasu 2-butynowego, determinując dwugałęziową strukturę analizowanych pasm,  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$ , w widmach w podczerwieni.

W oparciu o analizę widm podczerwonych częściowo zdeuterowanych próbek krystalicznych fazy *beta* kwasu 2-butynowego można było zauważyć, że pasmo *szczątkowe*  $\nu_{O-H}$  wykazuje identyczne efekty polaryzacyjne i temperaturowe jak pasmo  $\nu_{O-H}$  czystego izotopowo kryształu. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów fazy *beta* dowiodły istnienia zjawiska *samoorganizacji izotopowej H/D w domenach*, które rozciągają się w płaszczyznach prostopadłych do łańcuchów wiązań wodorowych tworzących sieć krystaliczną. A zatem protony i deuterony były nielosowo rozdzielone pomiędzy wiązania wodorowe w sieci kryształu. Zauważono jednakże, że mamy do czynienia z *samoorganizacją izotopową H/D* angażującą wiązania wodorowe sąsiadujących łańcuchów. Oznacza to, że powstające w wyniku przeskoku protonów w sąsiadujących komórek elementarnych dimery o antyrównoległym układzie wiązań wodorowych, były na tyle trwałe, że były w stanie przytrzymać obok siebie jednakowe izotopy wodoru. Z kolei jednakowe izotopy wodoru w sąsiadujących mostkach wodorowych dimeru wiązań wodorowych, umożliwiają wystąpienie *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*, a przez to dalszą stabilizację struktury sieci krystalicznej. W wyniku zachodzenia opisanych procesów w łańcuchach wiązań wodorowych rozkład protonów i deuteronów jest losowy, podczas gdy *samoorganizacja izotopowa* angażuje jednakowe izotopy wodoru wiązań wodorowych sąsiadujących łańcuchów. Powstają w ten sposób pewne płaskie obszary, *domeny*, w sieci kryształu, w przybliżeniu prostopadłe do kierunku łańcuchów, w których wiązania wodorowe posiadają identyczne izotopy wodoru.

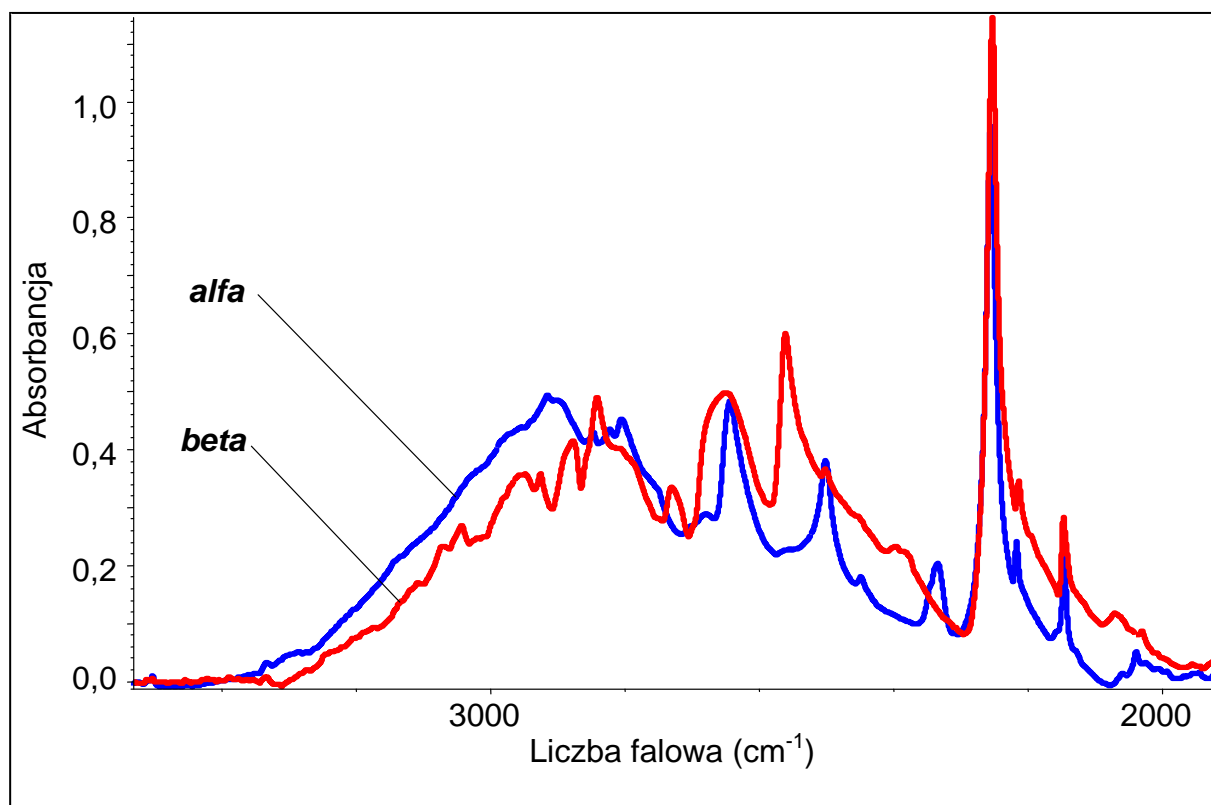
Wyżej opisane zjawisko wymuszonego przeskoku protonów w sąsiedztwie łańcucha wiązań wodorowych jest efektem przyrodniczym, znanym od dawna w krystalografii, który jest intensywnie w dalszym ciągu badany, zarówno w układach, których cząsteczki tworzą dimery jak i w układach łańcuchowych [60,382-396]. Przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki badań tłumaczą przyczynę występowania, w przypadku niektórych kryształów, efektu *nieuporządkowania* w ułożeniu protonów, w sieciach ich wiązań wodorowych.



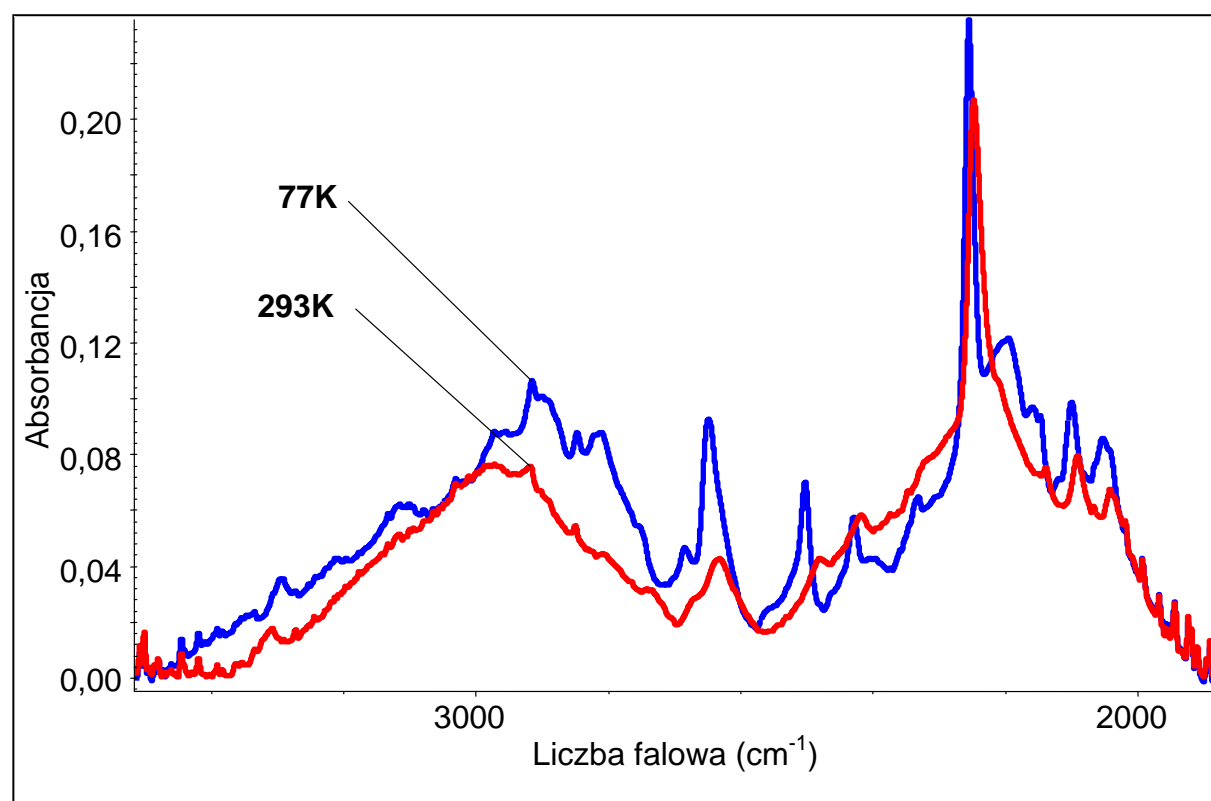
**Rys. 13.5.** Widmo w podczerwieni roztworu kwasu 2-butynowego w  $\text{CCl}_4$  zmierzone w temperaturze 293K: **I.** w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ , **II.** Widmo I pomnożone przez współczynnik 3.6 i usunięte pasmo drgań  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ .



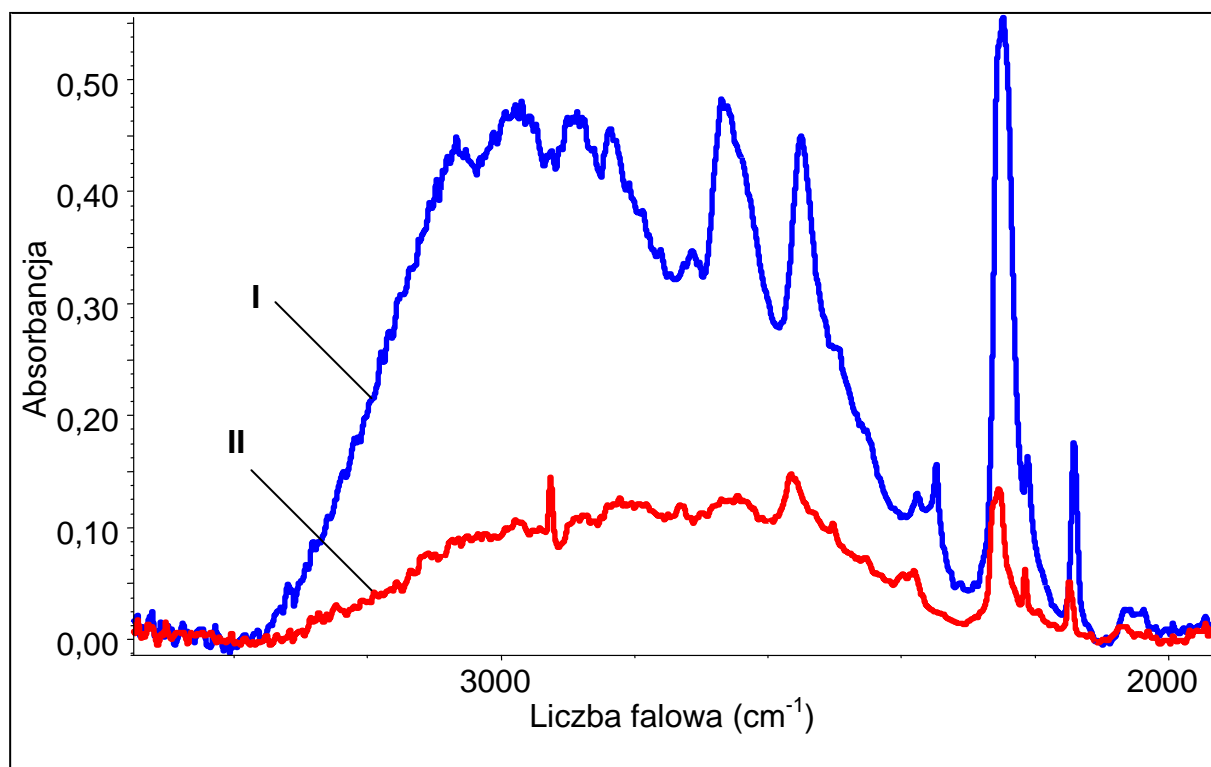
**Rys. 13.6.** Widma w podczerwieni dwóch polimorficznych form kwasu 2-butynowego, *alfa* i *beta*, w pastylce KBr zmierzone w temperaturze 293K oraz widmo Ramana w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ .



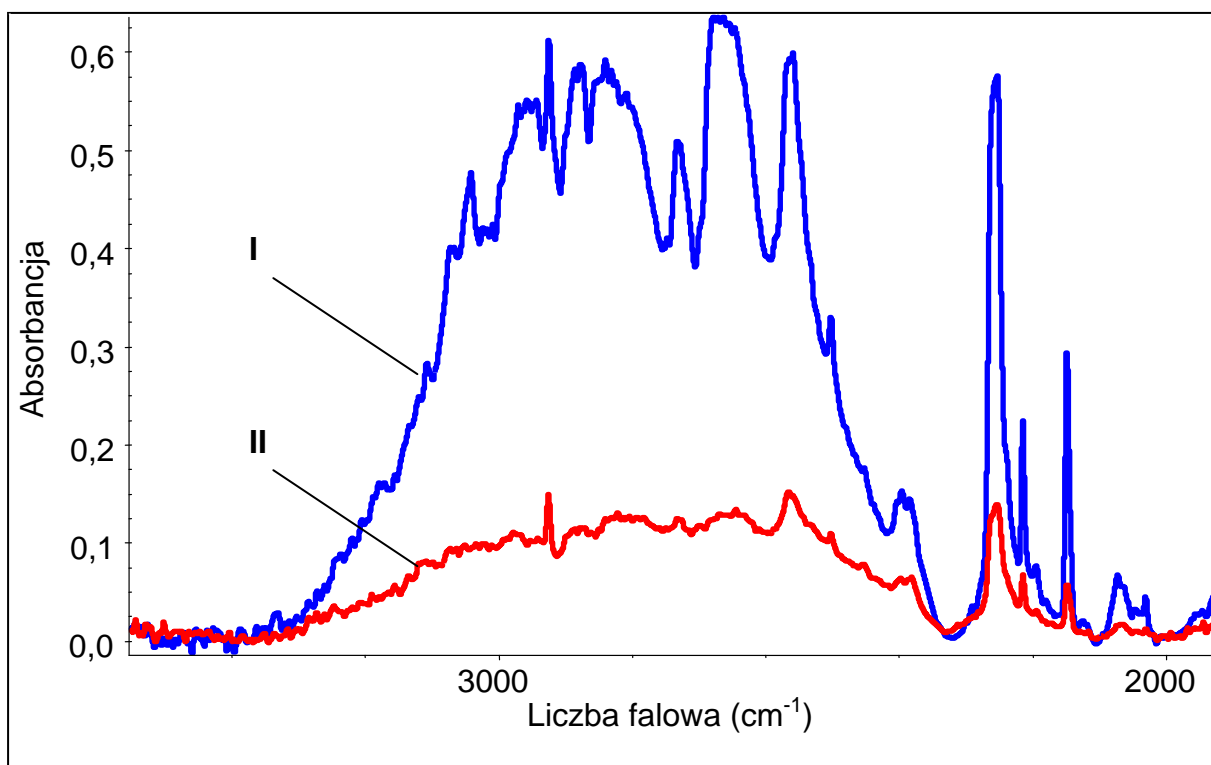
**Rys. 13.7.** Widma w podczerwieni dwóch polimorficznych form kwasu 2-butynowego, *alfa* i *beta*, w pastylce KBr zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ .



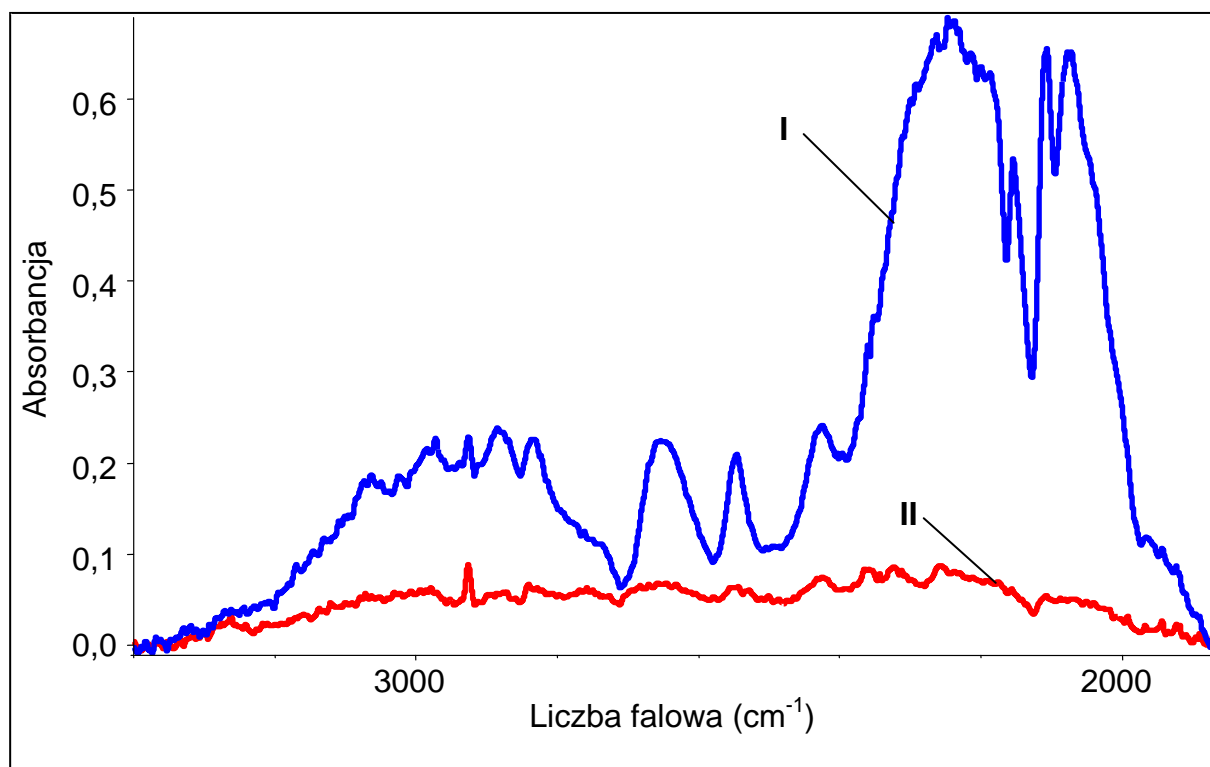
**Rys. 13.8.** Widma w podczerwieni fazy *alfa* kwasu D-2-butynowego (60%D, 40%H) w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293K w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$ .



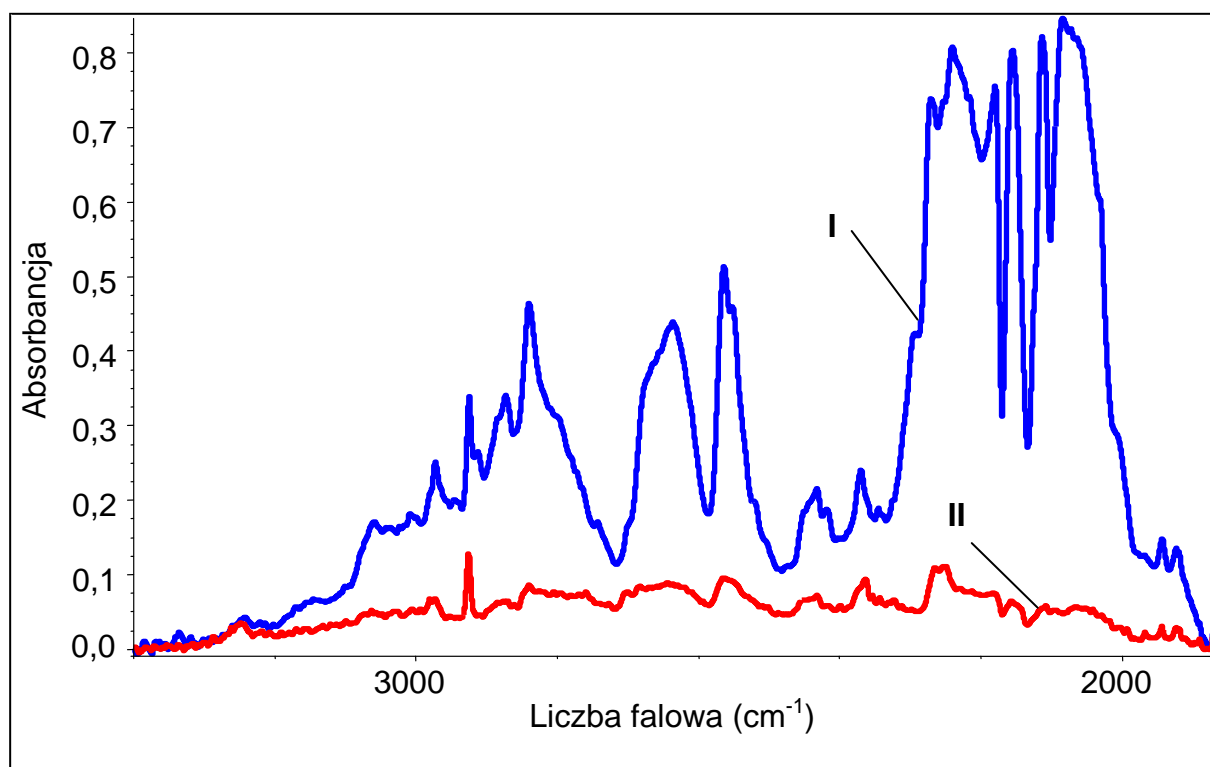
**Rys. 13.9.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu fazy *beta* kwasu 2-butynowego zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ).



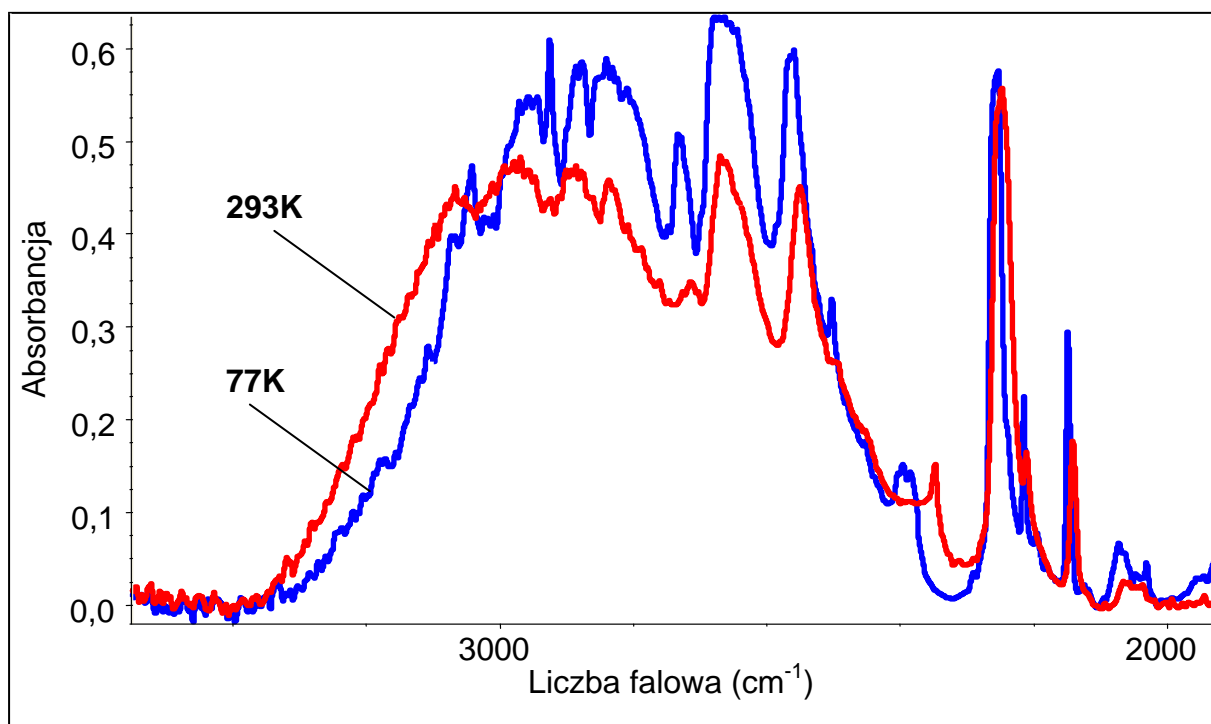
**Rys. 13.10.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu fazy *beta* kwasu 2-butynowego zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ).



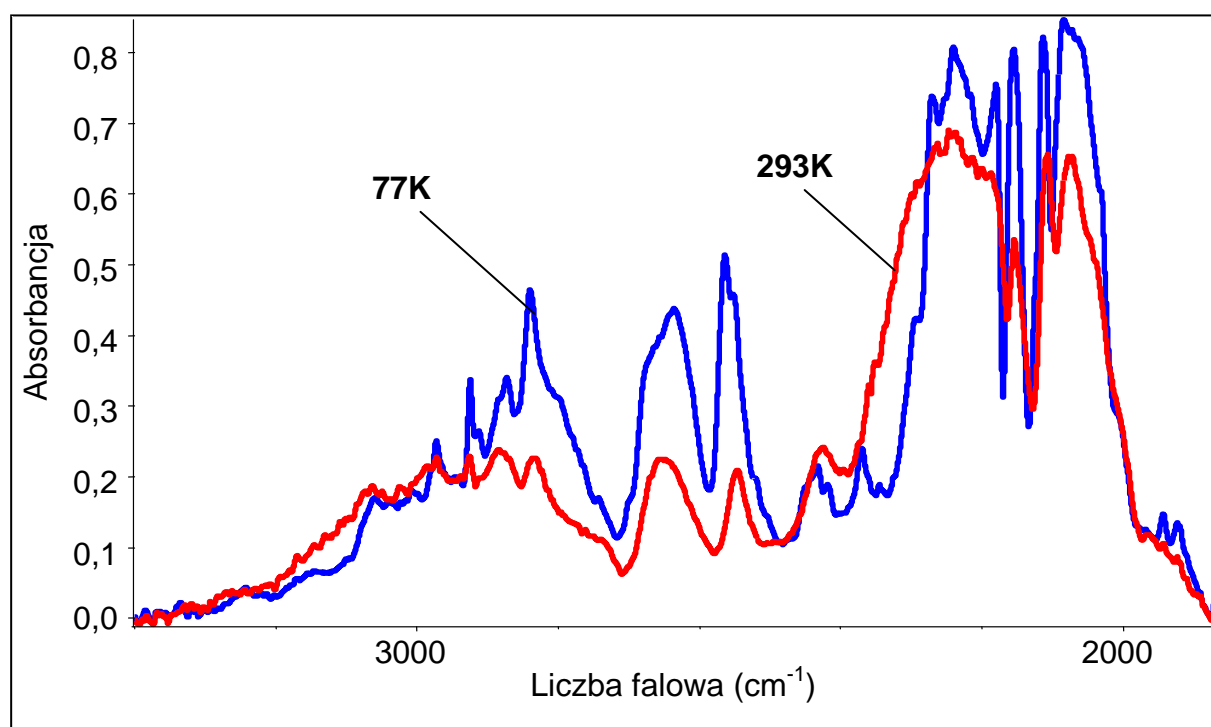
**Rys. 13.11.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu fazy *beta* kwasu D-2-butynowego (80%D, 20%H) zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ).



**Rys. 13.12.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu fazy *beta* kwasu D-2-butynowego (80%D, 20%H) zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ ; (I.  $E \parallel c$ ; II.  $E \parallel b$ ).

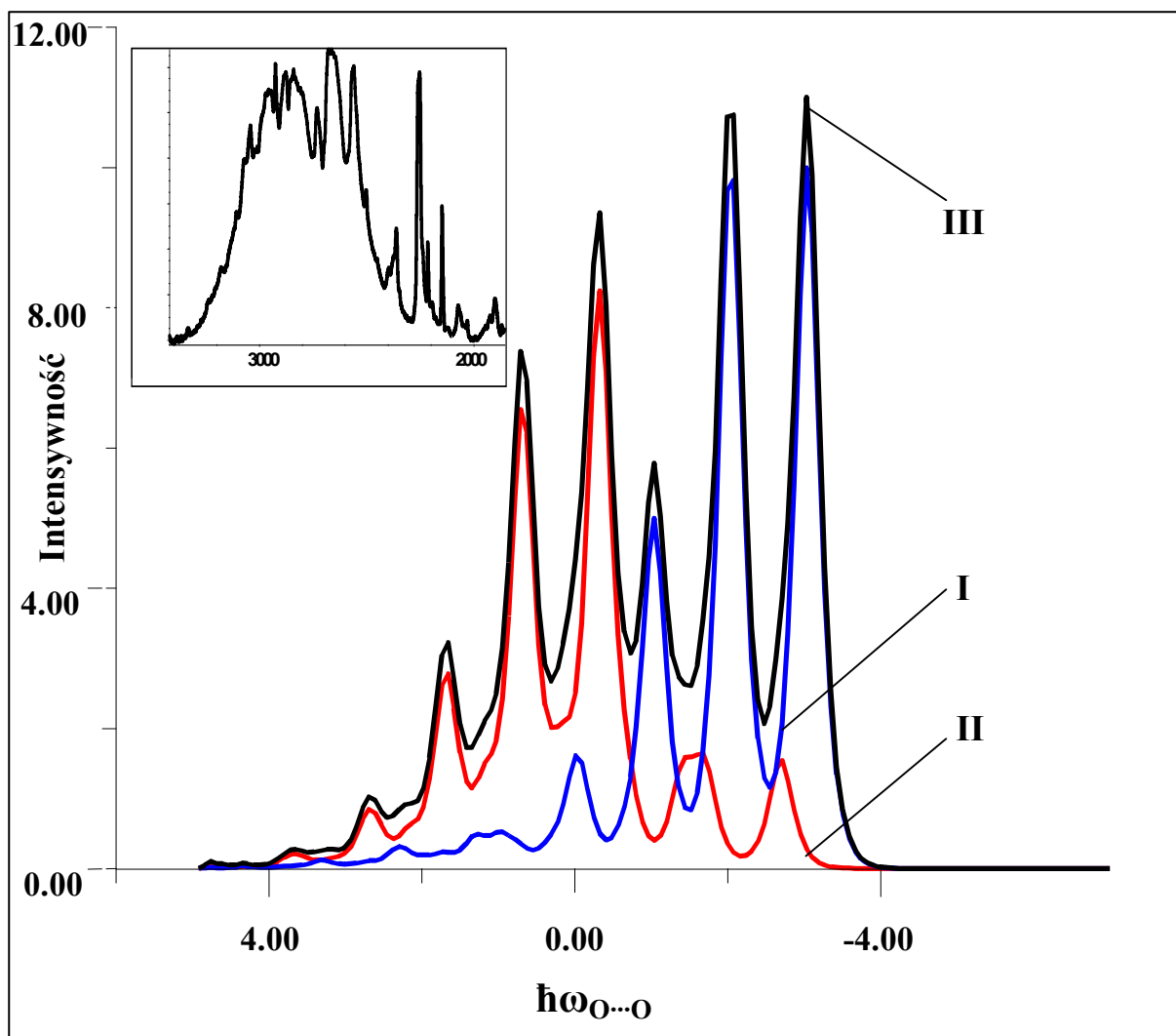


**Rys. 13.13.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu fazy *beta* kwasu 2-butynowego w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$ .



**Rys. 13.14.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu fazy *beta* kwasu D-2-butynowego w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ .

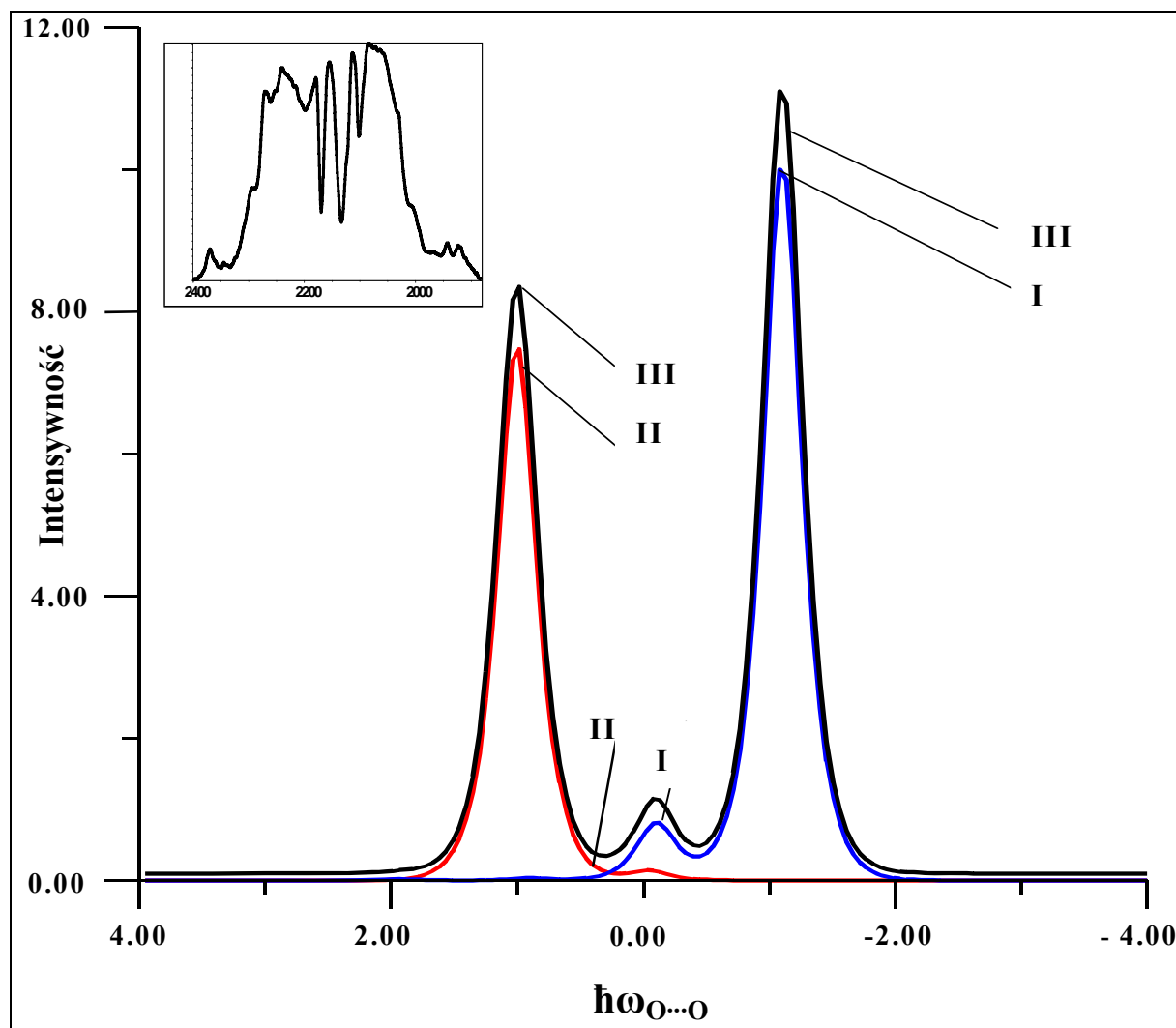




**Rys. 13.15.** Teoretyczne odtworzenie kształtu pasma  $\nu_{\text{O-H}}$  niskotemperaturowego widma kryształu fazy *beta* kwasu 2-butynowego, w ujęciu teorii *silnego sprzężenia*, dla przybliżenia centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych:

- (I) Pasmo „*plus*”, odtwarzające długofalową gałąź pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ , odpowiada za przejścia zabronione w centrosymetrycznym dimerze;
- (II) Pasmo „*minus*”, odtwarzające krótkofalową gałąź pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ , odpowiada za przejścia dozwolone w centrosymetrycznym dimerze;
- (III) Superpozycja pasm „*plus*” i „*minus*”.

Parametry sprzężenia:  $b_{\text{H}} = 1.3$ ,  $C_0 = 1.0$ ,  $C_1 = 0.0$ ,  $F^+ = 0.8$ ,  $F^- = 1.0$ ,  $\Omega_{\text{O} \cdots \text{O}} = 100 \text{ cm}^{-1}$ .  
 Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań  $\nu_{\text{O} \cdots \text{O}}$  wiązania wodorowego.  
 Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.  
 Widmo eksperymentalne jest przedstawione w lewym, górnym rogu rysunku.



**Rys. 13.16.** Teoretyczne odtworzenie kształtu pasma  $\nu_{O-D}$  niskotemperaturowego widma kryształu fazy *beta* kwasu D-2-butynowego, w ujęciu teorii *silnego sprzężenia*, dla przybliżenia centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych:

- (I) Pasmo „*plus*”, odtwarzające długofalową gałąź pasma  $\nu_{O-D}$ , odpowiada za przejścia zabronione w centrosymetrycznym dimerze;
- (II) Pasmo „*minus*”, odtwarzające krótkofalową gałąź pasma  $\nu_{O-D}$ , odpowiada za przejścia dozwolone w centrosymetrycznym dimerze;
- (III) Superpozycja pasm „*plus*” i „*minus*”.

Parametry sprzężenia:  $b_D = 0.2$ ,  $C_0 = 1.0$ ,  $C_1 = 0.0$ ,  $F^+ = 0.7$ ,  $F^- = 1.0$ ,  $\Omega_{O...O} = 100\text{cm}^{-1}$ .  
 Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań  $\nu_{O...O}$  wiązania wodorowego.  
 Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

Widmo eksperymentalne jest przedstawione w lewym, górnym rogu rysunku.

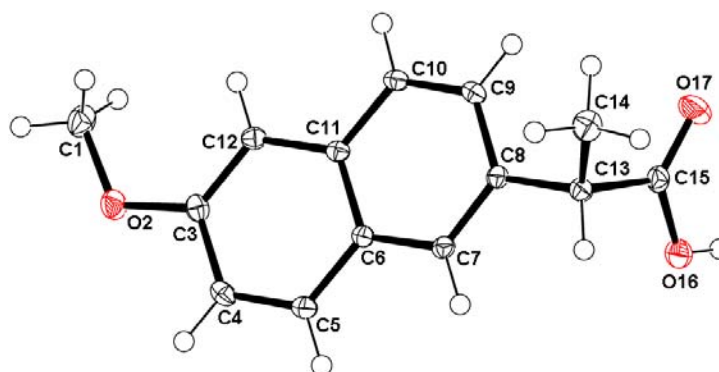
## ROZDZIAŁ 14

### KWAS *S*-(+)-2-(6-METOKSY-2-NAFTYLO)PROPANOWY (*S*-(+) NAPROKSEN)

#### 14.1. STRUKTURA KRYSTALOGRAFICZNA *S*-(+)-NAPROKSENU

Molekuła kwasu 2-(6-metoksy-2-naftylo)propanowego posiada chiralny atom węgla, a zatem może występować w postaci krystalicznej w formie jednego z enancjomerów, (+) lub (-) bądź w formie mieszaniny racemicznej. Dotychczas została określona struktura krystalograficzna tylko jednego z enancjomerów, kwasu *S*-(+)-2-(6-metoksy-2-naftylo)-propanowego, w 1985r. metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego przez *Ravikumara* i wsp. [397] a także niezależnie przez inny zespół badaczy: *Kim, Song* i *Park*; kolejno w latach 1984 i 1987 [398,399]. Aby potwierdzić, że poddanym badaniu spektroskopowemu układem molekularnym są kryształy enancjomeru *S*-(+)-naproksenu, ponownie wyhodowano monokryształy o jakości odpowiedniej do badań rentgenowskich, a następnie powtórnie określono strukturę krystaliczną omawianego układu molekularnego, w Zakładzie Fizyki Kryształów UŚ, dzięki uprzejmości dr hab. *J. Kusza*. Wykonany pomiar rentgenowski dowiódł, że mamy do czynienia z enancjomerem *S*-(+)-naproksenu. Wyniki badań krystalograficznych zostały zamieszczone w bazie danych *CCDC* [400].

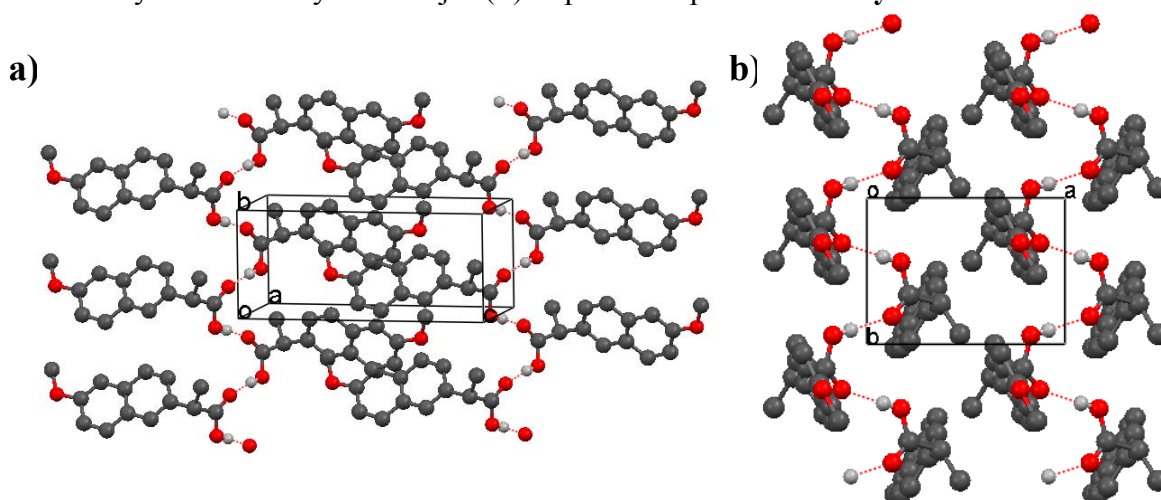
*S*-(+)-naproksen jest pochodną kwasu propanowego, o temperaturze topnienia 152-154 °C. Budowę molekuły omawianej substancji przedstawiono na **Rys. 14.1**.



**Rys. 14.1.** Molekuła *S*-(+)-naproksenu. Atomy zaznaczono elipsami drgań termicznych z prawdopodobieństwem 50%; atomy tlenu zaznaczono kolorem czerwonym.

Kwas *S*-(+)-2-(6-metoksy-2-naftylo)propanowy krystalizuje w układzie jedno-skośnym, o grupie symetrii przestrzennej  $P2_1 \equiv C_2^2$ . Rozmiary komórki elementarnej wyznaczone w 100K określają następujące periody identyczności:  $a = 7.7162(15) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.7022(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.371(3) \text{ \AA}$ . Objętość komórki elementarnej jest równa  $587.1(2) \text{ \AA}^3$ . Kąty między osiami krystalograficznymi wynoszą kolejno:  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 93.73(3)^\circ$ .

Molekuły *S*-(+)-naproksenu połączone silnymi wiązaniami wodorowymi O–H $\cdots$ O tworzą w sieci krystalicznej zygzakowate łańcuchy. Łańcuchy te układają się wzdłuż osi krystalograficznej  $b$ . Na jedną komórkę elementarną przypadają 2 cząsteczki ( $Z = 2$ ), czyli statystycznie jeden łańcuch wiązań wodorowych. Rozmieszczenie łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej *S*-(+)-naproksenu przedstawia **Rys. 14.2**.



**Rys. 14.2.** Rzut komórki elementarnej *S*-(+)-naproksenu przedstawiający rozmieszczenie łańcuchów wiązań wodorowych:

- a - projekcja sieci w przybliżeniu wzdłuż osi krystalograficznej  $a$
- b - projekcja sieci wzdłuż osi krystalograficznej  $c$

Wartości odległości pomiędzy atomem tlenu, będącym protonodonorom a atomem tlenu będącym protonoakceptorem, oraz kąt O–H $\cdots$ O przedstawia **Tabela 14.1**.

**Tabela 14.1.**

Geometria wiązania wodorowego ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) [400]

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O16–H16 $\cdots$ O17	0.836 (18)	1.841 (19)	2.6725 (16)	172.6 (18)

Struktura kryształu *S*-(+)-naproksenu wykazuje podobieństwo do struktury krystalograficznej fazy *beta* kwasu 2-butynowego, polegające na występowaniu w komórce elementarnej zaledwie dwóch związanych wodorowo molekuł oraz na sposobie asocjacji tj. molekuly obydwu kwasów połączone są w łańcuchy wiązań wodorowych. W związku z powyższym nasuwają się następujące pytania odnośnie mechanizmu generacji widm w podczerwieni *S*-(+)-naproksenu:

- Czy analizowany układ molekularny będzie wykazywał własności spektralne typowe dla układów łańcuchowych przejawiające się w kształcie oraz rejestrowanych efektach spektralnych: dichroizmu liniowego i temperaturowym? Jeśli tak, to czy najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe i oddziaływania kooperatywne będą obejmować wiązania wodorowe należące do tego samego łańcucha komórki elementarnej, czego potwierdzeniem będą obserwowane efekty polaryzacyjne i rozcieńczenia izotopowego H/D?
- Czy podobnie, jak to miejsce w kryształach fazy *beta* kwasu 2-butynowego, *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* będą na tyle silne, że są w stanie wymusić przeskok protonów pomiędzy ciężkimi atomami mostków wodorowych należących do sąsiadujących komórek elementarnych *S*-(+)-naproksenu? Należy przy tym zauważyć, że w przypadku fazy *beta* kwasu 2-butynowego odległość pomiędzy sąsiadującymi łańcuchami wiązań wodorowych była stosunkowo niewielka, rzędu 4 Å (~ 3.94 Å), natomiast w kryształach naproksenu wspomniana odległość jest rzędu 8 Å (~ 7.72 Å). A zatem w sieci krystalicznej *S*-(+)-naproksenu łańcuchy wiązań wodorowych sąsiadujących komórek elementarnych znajdują się w znacznie większej odległości od siebie, aniżeli w sieci krystalicznej fazy *beta* kwasu 2-butynowego. Czy wobec powyższego, mimo tak dużej odległości, będzie możliwy wymuszony przeskok protonów?

Aby uzyskać odpowiedź na zadane powyżej pytania należy przeanalizować efekty spektralne obserwowane w spolaryzowanych widmach podczerwonych dyskutowanego układu molekularnego.

## 14.2. WYNIKI POMIARÓW WIDM PODCZERWONYCH *S*-(+)-NAPROKSENU

### 14.2.1. Badania wstępne

Wstępne badania własności spektralnych *S*-(+)-naproksenu polegały na pomiarze widma związku w roztworze w czterochlorku węgla. Wynik tego pomiaru przedstawiono na **Rys. 14.3**. Kolejnym etapem pracy badawczej był pomiar widm polikrystalicznych próbek *S*-(+)-naproksenu w pastylkach KBr, w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu. Otrzymane wyniki uzyskane dla próbki czystej izotopowo zostały zaprezentowane na **Rys. 14.4**. Na rysunku tym przedstawiono także widmo Ramana, na podstawie którego zidentyfikowano w strukturze pasma  $\nu_{\text{O-H}}$  wiązania wodorowego, linie pochodzące od drgań rozciągających wiązania C-H (3070, 3045, 3007, 2981, 2967, 2942, 2885 i 2845  $\text{cm}^{-1}$ ). Porównanie widm zmierzonych dla próbki poddanej rozcieńczeniu izotopowemu deuterem (50% $\text{H}$ , 50%  $\text{D}$ ), w temperaturze 293K i 77K, w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$ , zostało umieszczone na **Rys. 14.5**.

Widmo podczerwone badanej substancji, zmierzone w roztworze  $\text{CCl}_4$ , wykazuje typową dla dimerów wiązań wodorowych dwugałęziową strukturę pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ . Intensywne linie widmowe gałęzi krótkofalowej leżą w zakresie częstości 3600-2800  $\text{cm}^{-1}$ , podczas gdy mniej intensywna gałąź długofalowa leży w zakresie 2800-2300  $\text{cm}^{-1}$ . Linia spektralna o częstości 3530  $\text{cm}^{-1}$  pochodzi od drgań niezasocjowanych grup O-H. W widmie podczerwonym widoczne są także pasma pochodzące od drgań rozciągających wiązania C-H, co potwierdza widmo Ramana pokazane na **Rys. 14.4**.

Obniżenie temperatury polikrystalicznej próbki *S*-(+)-naproksenu, z 293K do 77K, pozwala różnicować każde z pasm,  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$ , na dwie gałęzie składowe. Okazuje się, że komponenty te odmiennie reagują na ewolucję temperatury, a mianowicie: intensywność gałęzi krótkofalowej znacznie rośnie, podczas gdy składowa długofalowa prawie nie zmienia swojej intensywności. Dalece zbliżony efekt temperaturowy jest widoczny także na paśmie *szczątkowym*  $\nu_{\text{O-H}}$  oraz na paśmie  $\nu_{\text{O-D}}$ , charakteryzującym się węższą i uboższą strukturą subtelną w odniesieniu do pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ .

Porównując położenie pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  w widmach *S*-(+)-naproksenu, zmierzonych dla roztworu w  $\text{CCl}_4$  oraz dla polikrystalicznej próbki (w pastylce KBr), można zauważyć pewną rozbieżność a mianowicie pasmo  $\nu_{\text{O-H}}$  polikrystalicznej próbki jest przesunięte o ok. 200  $\text{cm}^{-1}$  w stronę wyższych częstości względem pasma  $\nu_{\text{O-H}}$  zmierzonego dla roztworu w  $\text{CCl}_4$ . To przesunięcie pasma  $\nu_{\text{O-H}}$  polikrystalicznej próbki w stronę wyższych częstości oznaczające

istnienie słabszych wiązań wodorowych w kryształach *S*-(+)-naproksenu aniżeli w roztworze w  $\text{CCl}_4$  jest zaskakujące i nie znajduje analogii w widmach innych kwasów karboksylowych. Obydwa omawiane pasma  $\nu_{\text{O-H}}$  charakteryzują się zbliżonym kształtem i rozkładem intensywności poszczególnych gałęzi spektralnych tj. gałąź krótkofalowa posiada znacznie wyższą intensywność integralną w porównaniu z gałęzią długofalową. Podobieństwo w strukturze subtelnej i stosunku intensywności składowych pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  ma związek z istnieniem, w omawianych próbkach, analogicznych jednostek strukturalnych (tj. cyklicznych dimerów wiązań wodorowych), które są odpowiedzialne za generację porównywanych widm.

#### 14.2.2. Spolaryzowane widma monokryształów *S*-(+)-naproksenu

Widma monokrystalicznych próbek *S*-(+)-naproksenu, zmierzone dla dwóch prostopadłych względem siebie kierunków polaryzacji światła podczerwonego (wzdłuż osi krystalicznej *a* oraz wzdłuż osi krystalicznej *b*), w temperaturze pokojowej, w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ , przedstawia **Rys. 14.6**. Analogiczne widma zmierzone w temperaturze ciekłego azotu zaprezentowano na **Rys. 14.7**. Efekty dichroizmu liniowego obserwowane w paśmie drgań rozciągających  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$  monokrystalicznej próbki, częściowo podstawionej deuterem w wiązaniu wodorowym, zarejestrowane w temperaturze pokojowej, przedstawia **Rys. 14.8**, natomiast widma zmierzone w 77K prezentuje **Rys. 14.9**.

Na **Rys. 14.10** przedstawiono wpływ zmian temperatury (w zakresie od 293K do 77K) na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną pasma  $\nu_{\text{O-H}}$  w widmach kryształów czystego izotopowo naproksenu. Wpływ temperatury na kształt *szczątkowego* pasma  $\nu_{\text{O-H}}$  oraz pasma  $\nu_{\text{O-D}}$  w krystalicznych widmach podczerwonych rozcieńczonego izotopowo deuterem *S*-(+)-naproksenu został zaprezentowany na **Rys. 14.11**.

### 14.3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

#### 14.3.1. Efekty dichroizmu liniowego w widmach kryształów *S*-(+)-naproksenu

Pasmo drgań rozciągających  $\nu_{\text{O-H}}$  próbki czystej izotopowo oraz pasmo *szczątkowe*  $\nu_{\text{O-H}}$  związku po jego rozcieńczeniu izotopowym, składa się z intensywniej i szerokiej gałęzi krótkofalowej oraz gałęzi długofalowej, o stosunkowo niskiej intensywności, silnie zaburzonej przez linie pochodzące od drgań C-H, których częstości zaznaczono na **Rys. 14.4**.

Obydwa omawiane pasma wykazują jakościowo podobny efekt dichroizmu liniowego, związany z orientacją wektora pola elektrycznego  $E$  promieniowania podczerwonego względem przestrzennie zorientowanych łańcuchów w sieci krystalicznej  $S(+)$ -naproksenu (efekt „*pierwszego rodzaju*”). Ten efekt polaryzacyjny wiąże się z tym, że najbardziej intensywną składową widma podczerwonego rejestruje się dla polaryzacji światła podczerwonego równoległej do osi krystalicznej  $a$ , natomiast znacznie słabszą składową dla orientacji wektora  $E$  prostopadłego do tego kierunku, czyli wzdłuż osi  $b$ .

W zakresie częstości krótkofalowej pasma  $\nu_{O-H}$ , zwłaszcza w temperaturze ciekłego azotu, widoczny jest zaskakująco silny efekt polaryzacyjny (efekt polaryzacyjny „*drugiego rodzaju*”), polegający na zróżnicowaniu struktury pasma protonowych drgań rozciągających na gałęzie składowe, wykazujące silne zróżnicowanie własności dichroizmu liniowego. Taki efekt polaryzacyjny wiąże się z efektem *rozszczepienia Davydowa*, będącego atrybutem stosunkowo silnych wibracyjnych sprzężeń ekscytonowych w sieci wiązań wodorowych  $S(+)$ -naproksenu. Można zauważyć, że przy dwóch wzajemnie do siebie prostopadłych kierunkach polaryzacji światła podczerwonego, pasma  $\nu_{O-H}$  charakteryzują się innym stosunkiem intensywności składowych gałęzi krótkofalowej. Dla orientacji wektora  $E$  wzdłuż osi krystalicznej  $a$ , gałąź długofalowa składa się z dwóch komponent o porównywalnej intensywności, których maksima występują przy częstościach 3172 i 3104  $\text{cm}^{-1}$  oraz cechuje się kształtem podobnym do tej zmierzonej dla polikrystalicznej próbki  $S(+)$ -naproksenu. Dla polaryzacji prostopadłej do osi krystalicznej  $b$  gałąź długofalowa posiada uboższą strukturę subtelną, a mianowicie brak jest odpowiedników pików o częstościach 3172 i 3104  $\text{cm}^{-1}$ , pojawia się natomiast pik o częstości 3068  $\text{cm}^{-1}$  (**Rys. 14.7**). Widmo Ramana pozwala przypisać częstość tej linii spektralnej drganiu rozciągającemu C-H.

Bardzo podobne efekty można zaobserwować w paśmie  $\nu_{O-D}$  próbki rozcieńczonej izotopowo, charakteryzującym się bardzo prostą strukturą subtelną składającą się z wąskiej i intensywnej gałęzi krótkofalowej oraz praktycznie niewidocznej gałęzi długofalowej. Gałąź krótkofalowa dla różnych polaryzacji światła podczerwonego posiada tę samą strukturę i kształt. Zmianie polaryzacji towarzyszy nieznaczne przesunięcie maksimum omawianej składowej w stronę niższych częstości: 3099  $\text{cm}^{-1}$  - dla wektora pola elektrycznego  $E$  równoległego do  $a$ , i 3093  $\text{cm}^{-1}$  - dla wektora  $E$  prostopadłego do  $b$  (**Rys. 14.9**).



### 14.3.2. Efekty temperaturowe w widmach kryształów *S-(+)*-naproksenu

Analiza własności spektralnych widm w podczerwieni monokrystalicznych próbek *S-(+)*-naproksenu, zmierzonych w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu, wskazuje na silną zależność temperaturową pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ . Zmiana temperatury powoduje wzrost intensywności gałęzi krótkofalowej pasma  $\nu_{O-H}$ , któremu towarzyszy zwężenie i wyostrenie omawianej komponenty. Wraz z obniżaniem temperatury maksimum gałęzi krótkofalowej przesuwają się w stronę niższych częstotliwości, a w pobliżu temperatury ciekłego azotu pojawia się drugie maksimum o podobnej intensywności. Gałąź długofalowa pasma  $\nu_{O-H}$ , silnie zaburzona przez linie pochodzące od drgań rozciągających wiązań C-H, zachowuje się odmiennie w porównaniu z gałęzią krótkofalową, tylko nieznacznie zmieniając swoją intensywność w wyniku ewolucji temperatury. Jakościowo podobną zależność temperaturową obserwuje się w zakresie *szczątkowego* pasma  $\nu_{O-H}$ , dla związku po rozcieńczeniu izotopowym, zmierzonego dla różnych temperatur (293K i 77K).

Wpływ obniżenia temperatury na kształt pasma  $\nu_{O-D}$  *S-(+)*-naproksenu polega na zwężeniu i wyostreniu krótkofalowej gałęzi pasma, a także na subtelnym przesunięciu pasma w kierunku niższych częstotliwości, co najprawdopodobniej jest rezultatem „*skurczenia*” wiązań wodorowych w niskich temperaturach i nieznacznego zwiększenia ich mocy. Należy zauważyć, że pasmo  $\nu_{O-D}$  posiada wyjątkowo prostą strukturę subtelnej składającej się intensywniej i wąskiej gałęzi krótkofalowej oraz gałęzi długofalowej, charakteryzującej się intensywnością porównywalną do intensywności „*pików*” interferencyjnych.

### 14.3.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów *S-(+)*-naproksenu

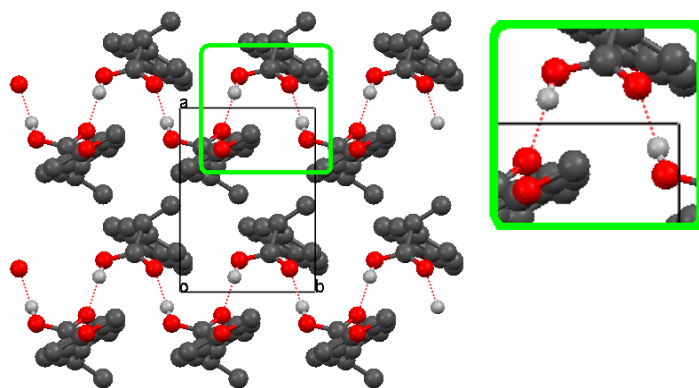
Spektralną konsekwencją częściowej wymiany izotopowej H/D w łańcuchach wiązań wodorowych *S-(+)*-naproksenu jest pojawienie się w widmie w podczerwieni próbki rozcieńczonej izotopowo nowego pasma,  $\nu_{O-D}$ , odpowiadającego drganiom rozciągającym wiązania O-D, cechującego się mniejszą szerokością, położonego przy częstotliwościach niższych względem pasma  $\nu_{O-H}$  ok. 1.35 razy. Pasmo  $\nu_{O-D}$  wykazuje zarówno podstawowy efekt polaryzacyjny związany z orientacją przestrzenną wiązań wodorowych w sieci krystalicznej jak i efekt „*drugiego rodzaju*”, odzwierciedlony w nieproporcjonalnym stosunku intensywności gałęzi długofalowej do gałęzi krótkofalowej.

W widmie w podczerwieni próbki rozcieńczonej izotopowo szczególnie interesujące jest jednakże pasmo występujące w zakresie wyższych częstotliwości, odpowiadające drganiom

rozciągającym protonów niewymienionych na deuterony, tzw. pasmo *szczątkowe*  $\nu_{O-H}$ . To pasmo *szczątkowe* różni się w niewielkim stopniu swoją strukturą subtelną od odpowiednich pasm  $\nu_{O-H}$  próbek czystych izotopowo. Zachowane zostają w nim zbliżone efekty polaryzacyjne związane ze skokową zmianą kierunku wibracyjnego momentu przejścia wewnątrz analizowanego pasma jak i efekty temperaturowe, pomimo znacznej wymiany izotopowej H/D (40%H, 60%D) (**Rys. 14.8, 14.9 i 14.11**). Zaobserwowane efekty polaryzacyjne w paśmie *szczątkowym*  $\nu_{O-H}$  oraz w paśmie  $\nu_{O-D}$  próbki rozcieńczonej izotopowo, potwierdzają niejednorodność pasm drgań rozciągających wiązania O–H oraz wiązania O–D.

Częściowa niezmienność kształtu pasma protonowych drgań rozciągających, korelująca z rosnącym stopniem wymiany izotopowej H/D w mostkach wodorowych w sieci krystalicznej *S*-(+)-naproksenu, jest wystarczającym dowodem istnienia zjawiska *samoorganizacji izotopowej* H/D polegającego na pośrednim, między w pełni losowym oraz w pełni nielosowym, rozkładzie jednakowych izotopów wodoru pomiędzy wiązaniami wodorowymi w sieci badanego kryształu. Dzięki obecności specyficznych sił wzajemnego „przyciągania”, obejmujących identyczne izotopy wodoru w łańcuchach wiązań wodorowych, protony i deuterony pozostają w swoim najbliższym sąsiedztwie, w stosunkowo krótkich fragmentach łańcuchów (*domenach*), zaś najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe dotyczą sąsiadujących w łańcuchu wiązań wodorowych, obsadzonych takimi samymi izotopami wodoru.

Efekty spektralne, polaryzacyjny i rozcieńczenia izotopowego wskazują zatem, że za generację widm w podczerwieni *S*-(+)-naproksenu jest odpowiedzialny *liniowy* dimer wiązań wodorowych, składający się z dwóch wiązań wodorowych należących do tego samego łańcucha komórki elementarnej (**Rys. 14.12**).



**Rys. 14.12.** Rzut komórki elementarnej *S*-(+)-naproksenu przedstawiający rozmieszczenie łańcuchów wiązań wodorowych. Protony, nieuczestniczące w wiązaniach wodorowych, zostały usunięte dla przejrzystości rysunku.

#### 14.4. PODSUMOWANIE

Na podstawie przedstawionych powyżej rezultatów badań spektralnych można zauważyć, że mechanizm generacji widm w podczerwieni układów krystalicznych, posiadających zaledwie dwie cząsteczki w komórce elementarnej ( $Z=2$ ), zależy nie tylko od struktury elektronowej asocjujących molekuł ale i także od odległości sąsiadujących łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. Świadczy o tym odmienne zachowanie spektralne kryształów fazy *beta* kwasu 2-butynowego i *S*-(+)-naproksenu. Opierając się tylko na podobieństwie w upakowaniu i sposobie asocjacji molekuł obydwu wspomnianych układów należałoby się spodziewać podobnych własności spektralnych obydwu wodorowo związanych kryształów. Zaprezentowane wyniki eksperymentalne zaprzeczają jednakże takim przewidywaniom.

Kryształy *S*-(+)-naproksenu, w odróżnieniu od fazy *beta* kwasu 2-butynowego, wykazują własności typowe dla układów łańcuchowych, przejawiające się w efektach: polaryzacyjnym, temperaturowym i rozcieńczenia izotopowego H/D. Kluczem w zrozumieniu tej różnicy w zachowaniu spektralnym obydwu układów jest odległość pomiędzy wiązaniami wodorowymi łańcuchów należących do sąsiadujących komórek elementarnych. W przypadku fazy *beta* kwasu 2-butynowego, ta międzyłańcuchowa odległość wynosi 4 Å, co pozwala na przegrupowanie protonów pomiędzy ciężkimi atomami mostków wodorowych sąsiadujących łańcuchów wymuszone *dynamicznymi oddziaływaniami kooperatywnymi*. Wiązania wodorowe sąsiadujących komórek elementarnych kryształów *S*-(+)-naproksenu znajdują się natomiast zbyt daleko względem siebie, by móc efektywnie ze sobą oddziaływać w drodze tego mechanizmu. W rezultacie najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe i *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* w sieci krystalicznej *S*-(+)-naproksenu obejmują wiązania wodorowe tego samego łańcucha komórki elementarnej.

#### 14.5. ŹRÓDŁO EFEKTÓW KOLEKTYWNEGO PRZENIESIENIA PROTONÓW W SIECIACH WIĄZAŃ WODOROWYCH

Przekształcenia wewnętrznej struktury wiązań wodorowych, ich tworzenie i zrywanie, determinują istnienie naturalnych struktur biochemicznych jak i generację struktur nieistniejących w przyrodzie ożywionej. Zjawiskiem często opisywanym w literaturze, poświęconej własnościom związanych wodorowo w dimery kwasów karboksylowych czy własnościom kryształów ferroelektrycznych, jest dynamiczne nieuporządkowanie protonu

w *bistabilnych* wiązaniach wodorowych typu  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  [382-396]. Terminem *bistabilne* wiązania wodorowe określa się takie wiązania wodorowe, w których atom wodoru może przyjmować dwa położenia odpowiadające połączeniu wiązaniem kowalencyjnym z jednym lub drugim atomem tlenu [387,389]. Wg Prof. A. Katrusiaka nieuporządkowanie protonu powoduje sporo zmian strukturalnych, polegających na zniwelowaniu różnic między grupami donorową i akceptorową wiązania wodorowego oraz ich otoczeń w sieci krystalicznej [387,389]. Ta niwelacja różnic sprowadza się głównie do niewielkich obrotów związanych wodorowo jonów lub cząsteczek, wynikiem czego są pewne zmiany wymiarów wiązania wodorowego: kąt  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  ulega niewielkiemu zaostreniu, a odległość  $\text{O}\cdots\text{O}$  niewielkiemu skróceniu.

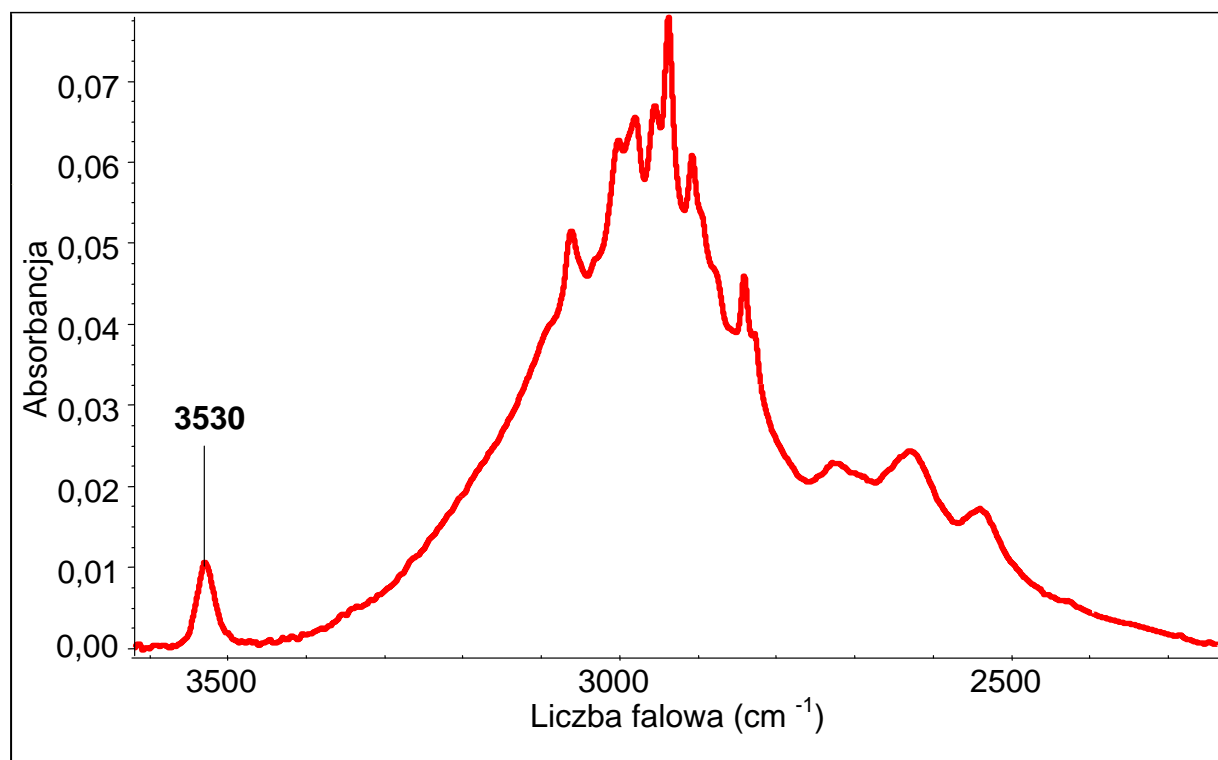
Pomimo znacznej ilości prac badawczych, dotyczących zagadnienia nieuporządkowania w ułożeniu protonów w sieciach wiązań wodorowych, dotychczas stosunkowo niewiele uwagi poświęcono na wyjaśnienie przyczyn obserwowanego przegrupowania protonów [60,382-396]. Począwszy od lat 30-tych ubiegłego stulecia przyjmowano, że nieuporządkowanie protonu jest wynikiem tunelowania protonu przez barierę rozdzielającą dwa minima funkcji energii potencjalnej [60,393-396]. W latach 90-tych pojawiły się prace Ichikawy, krytykujące to podejście teoretyczne oraz prace prof. Katrusiaka, który argumentował brak udziału lub znikomy udział efektu tunelowego protonu w nieuporządkowaniu atomów wodoru poprzez wspomniane powyżej przesunięcia strukturalne [391,392]. Należy więc zauważyć, że do tej pory nie przedstawiono przyrodniczo wiarygodnej przyczyny zmian geometrycznych wiązań wodorowych wywołanych nieuporządkowaniem protonów.

Jedną z najczęściej stosowanych metod, pozwalających na zauważenia specyficznego ułożenia atomu wodoru w danej chwili jest spektroskopia optyczna. Metoda ta potrafi wykryć różnice w strukturze elektronowej dwóch związanych wodorowo ugrupowań, nawet kiedy ich wymiary geometryczne są uśrednione [389]. Dowodem potwierdzającym tę koncepcję są zaprezentowane w niniejszej dysertacji efekty spektralne, obserwowane w spolaryzowanych widmach w podczerwieni kryształów fazy *beta* kwasu 2-butynowego.

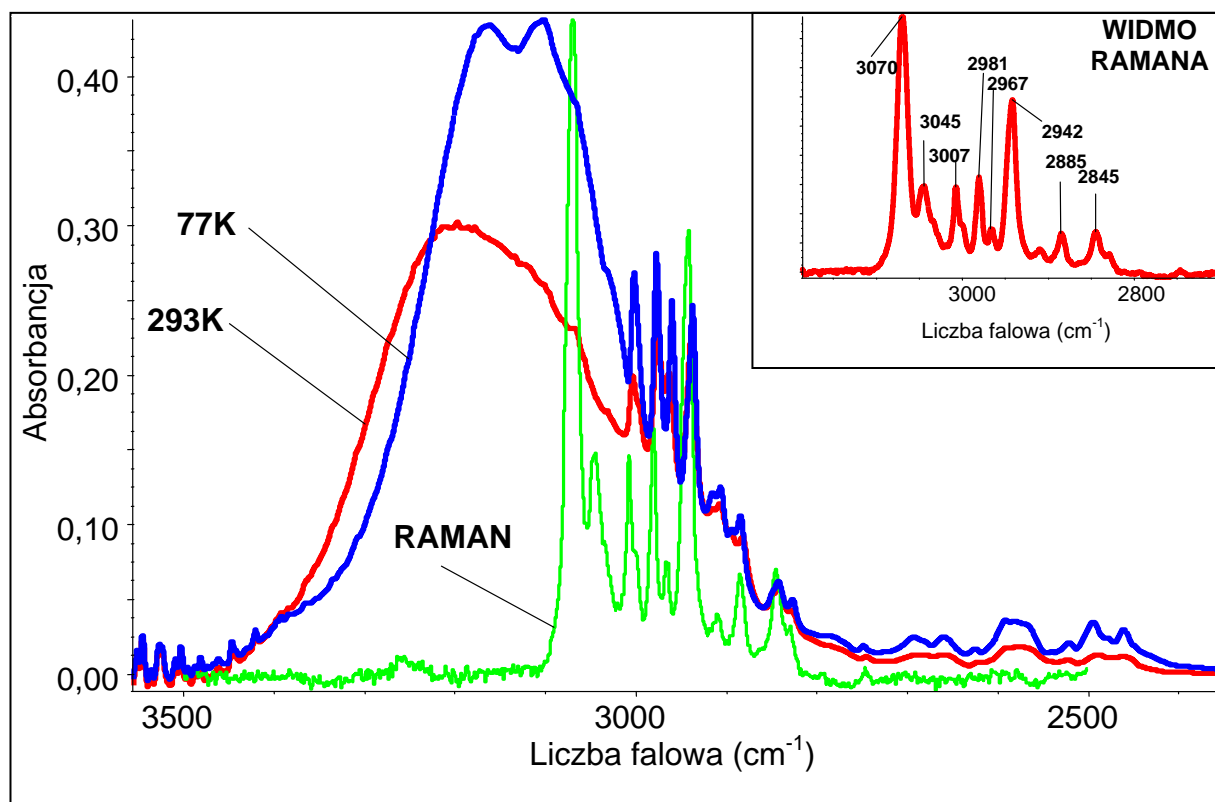
Na podstawie rezultatów badań spektralnych dotyczących monokryształów fazy *beta* kwasu 2-butynowego wiadomo, że w sieci krystalicznej omawianego układu dochodzi do przegrupowania protonów, co odzwierciedlone zostało w strukturze subtelnej pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$  oraz efektach: polaryzacyjnym, temperaturowym i rozcieńczenia izotopowego H/D. Należy jednakże zauważyć, że pomimo przeskoku protonów, w wiązaniach wodorowych sąsiadujących komórek elementarnych w sieci krystalicznej, nie ma nieporządku w ułożeniu

atomów wodoru. Dobitnym potwierdzeniem tego faktu jest niezmiennosc kształtu pasm *szczątkowych*  $\nu_{\text{O-H}}$  w próbkach poddanych rozcieńczeniu izotopowemu H/D. A zatem przegrupowanie izotopów wodoru zachodzi w ściśle określony, uporządkowany sposób a izotopy wodoru układają się w sieci krystalicznej kwasu 2-butynowego tak, aby najsilniejsze sprzężenia ekscytonowe obejmować mogły wiązania wodorowe należące do dwóch sąsiadujących ze sobą łańcuchów wiązań wodorowych. Powstałe w ten sposób dimery o *quasi-antyrownoległym* ułożeniu wiązań wodorowych są obsadzone zawsze tymi samymi izotopami wodoru. Warto podkreślić, że pojawienie się wymuszonego przegrupowania protonów jest ściśle uzależnione od odległości, sąsiadujących w sieci krystalicznej, łańcuchów wiązań wodorowych (świadczy o tym spektralne zachowanie kwasu 2-butynowego i *S-(+)-naproksenu*).

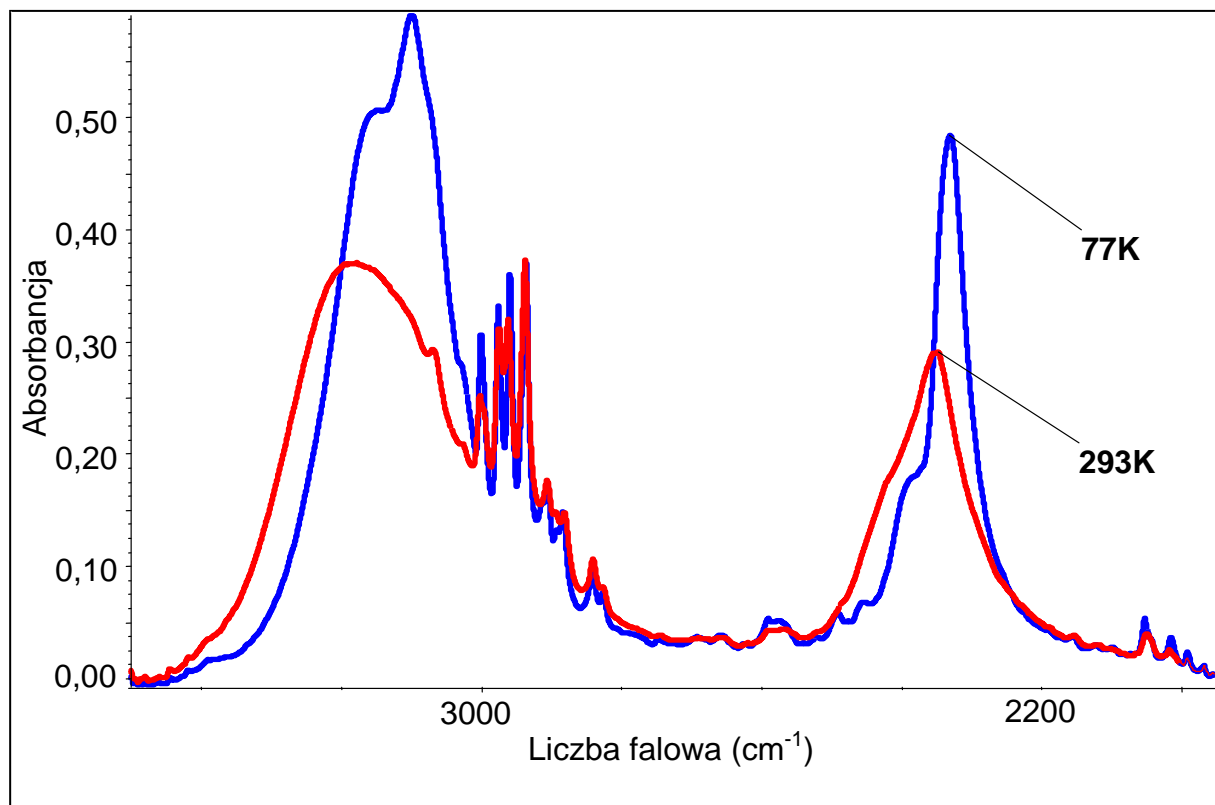
Zaprezentowane w niniejszej rozprawie doktorskiej wyniki spektralne przeczą krystalograficznej koncepcji *nieuporządkowania protonów* w sieci krystalicznej i pokazują, że izotopy wodoru przegrupowują się w uporządkowany sposób. Kluczem w zrozumieniu efektów spektralnych fazy *beta* kwasu 2-butynowego, obecnych dzięki przekształceniom wiązań wodorowym, są *dynamiczne efekty kooperatywne*. Te specyficzne oddziaływania prowadzą do nielosowego rozkładu protonów i deuterionów pomiędzy wiązaniami wodorowymi w sieci krystalicznej. A zatem fizyczną przyczyną występowania kolektywnego przeniesienia protonów w wiązeniach wodorowych jest aspekt termodynamiczny: *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* prowadzą do generacji spektralnie widocznych dimerów wiązań wodorowych, o *quasi-antyrownoległym* ułożeniu wiązań wodorowych, które to są termodynamicznie stabilniejsze od układów dimerowych, z *quasi-równoległym* lub liniowym ułożeniem wiązań wodorowych.



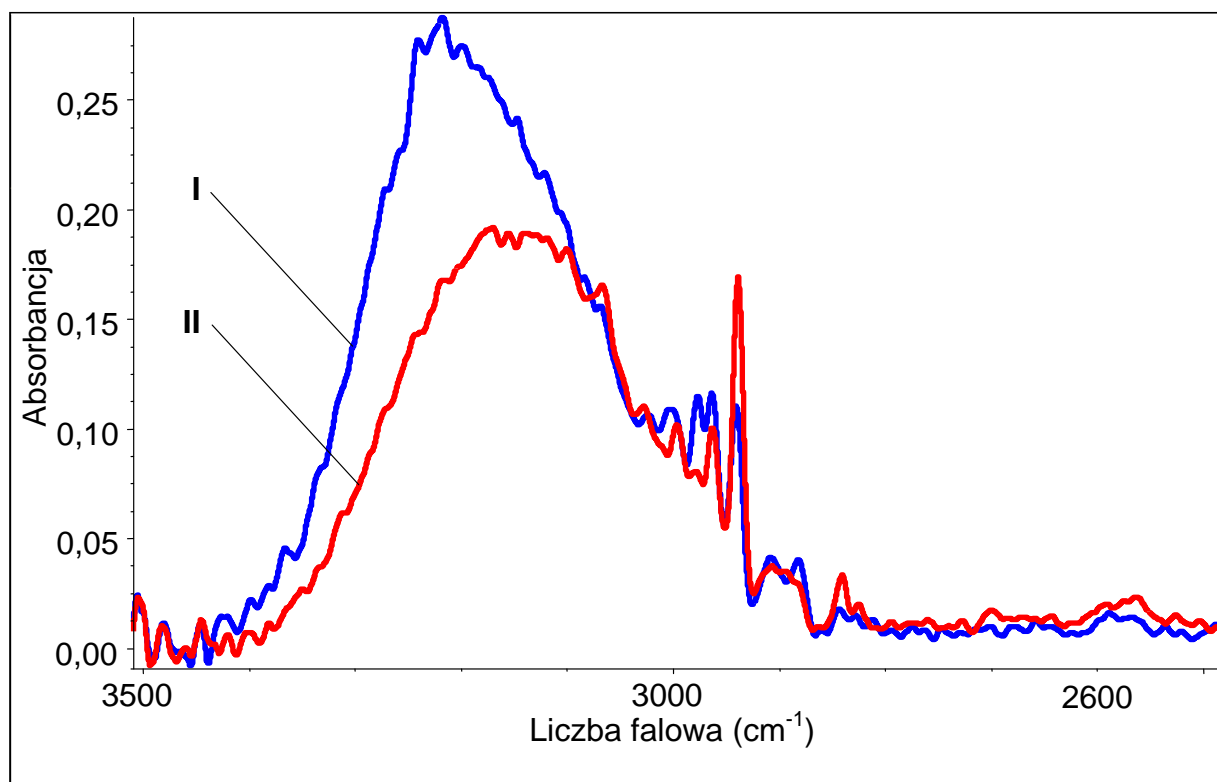
**Rys. 14.3.** Widmo w podczerwieni *S*-(+)-naproksenu w roztworze CCl<sub>4</sub> zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ .



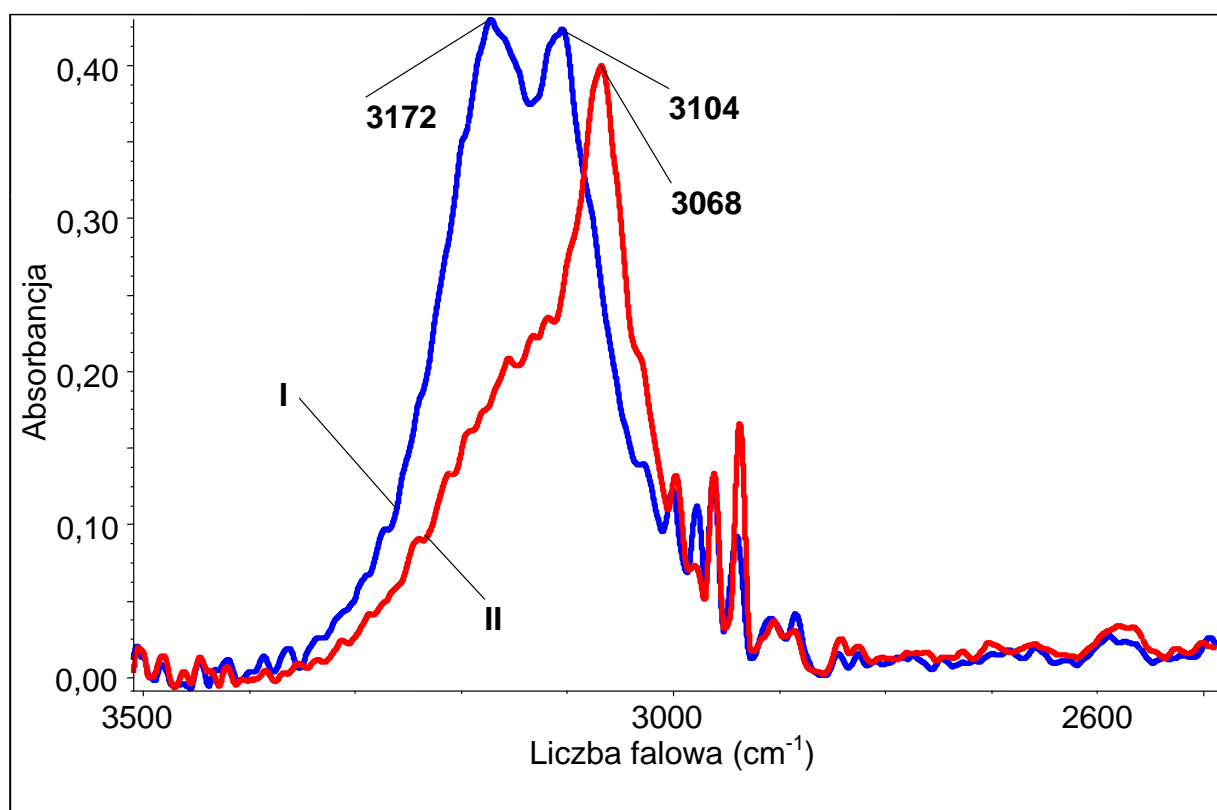
**Rys. 14.4.** Widma w podczerwieni *S*-(+)-naproksenu w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293 K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$  oraz widmo Ramana obrazujące częstości drgań rozciągających  $\nu_{C-H}$ .



**Rys. 14.5.** Widma w podczerwieni D-*S*-(+)-naproksenu (50%D, 50%H) w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 293K w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ .

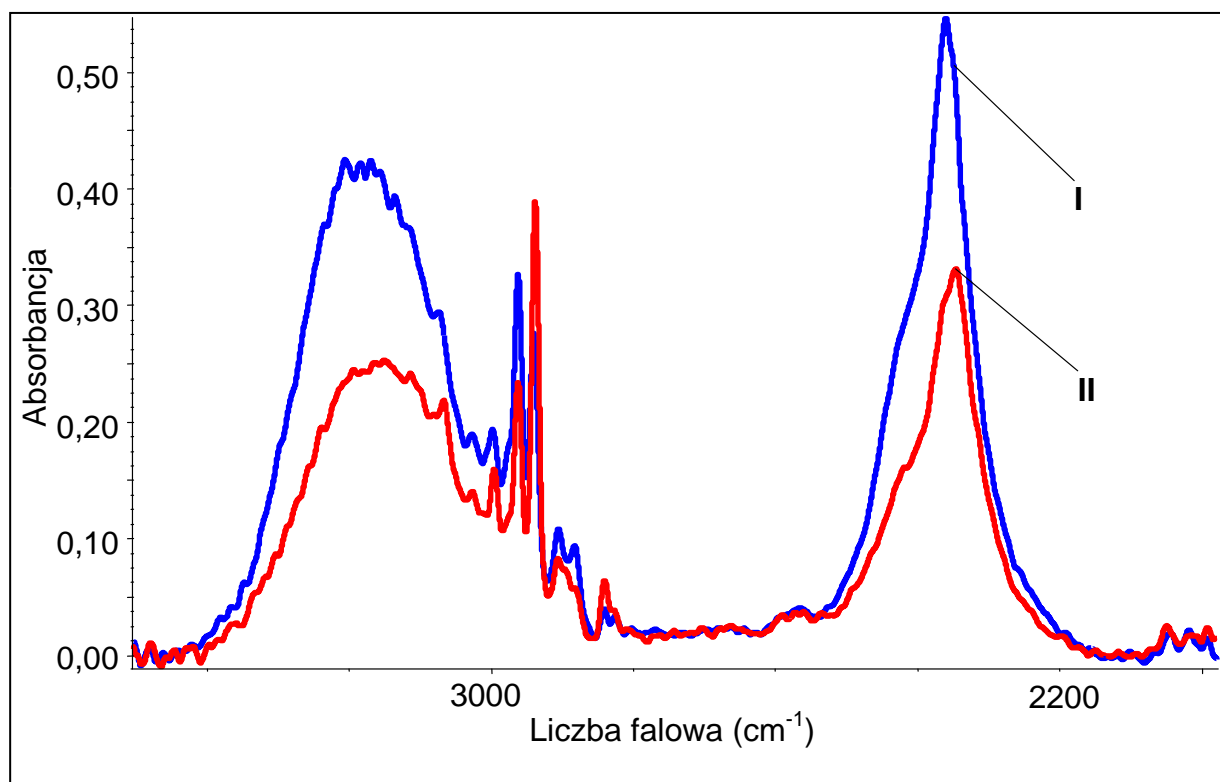


**Rys. 14.6.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu S-(+)-naproksenu zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ ; (**I.**  $E \parallel a$ ; **II.**  $E \parallel b$ ).

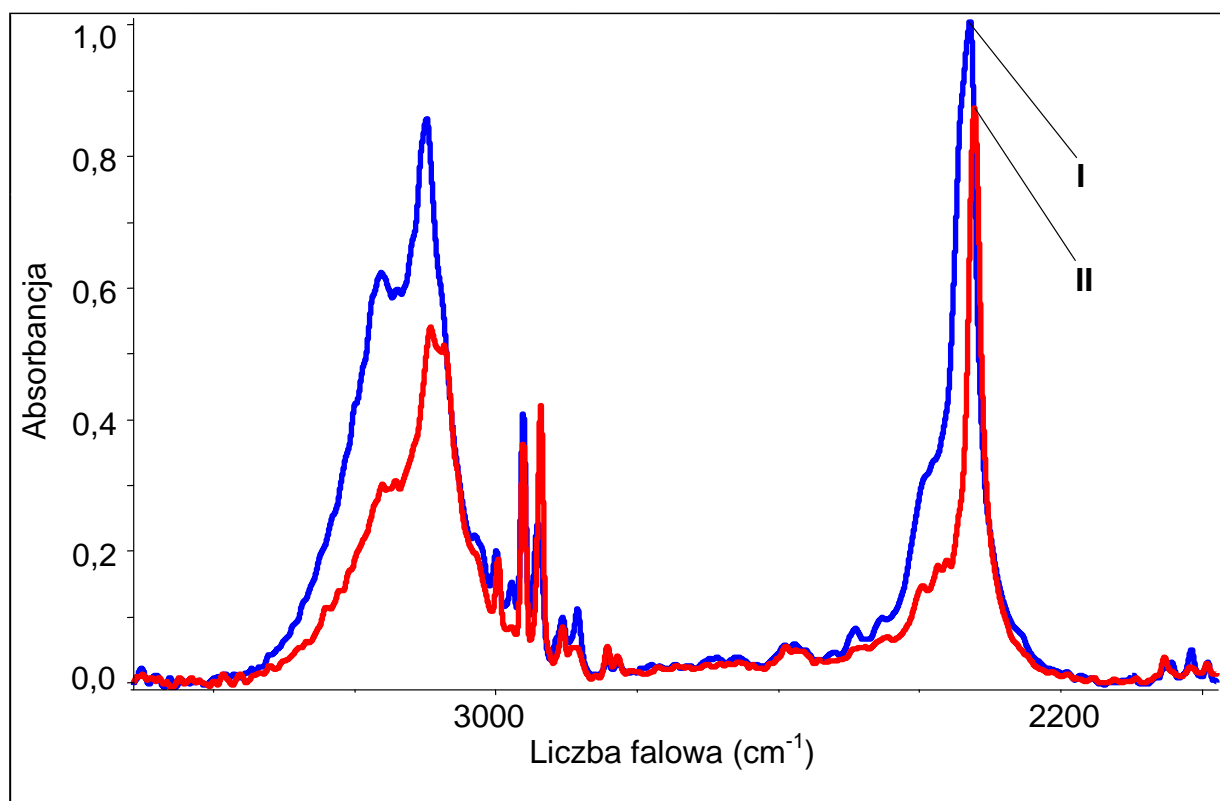


**Rys. 14.7.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu S-(+)-naproksenu zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ ; (**I.**  $E \parallel a$ ; **II.**  $E \parallel b$ ).

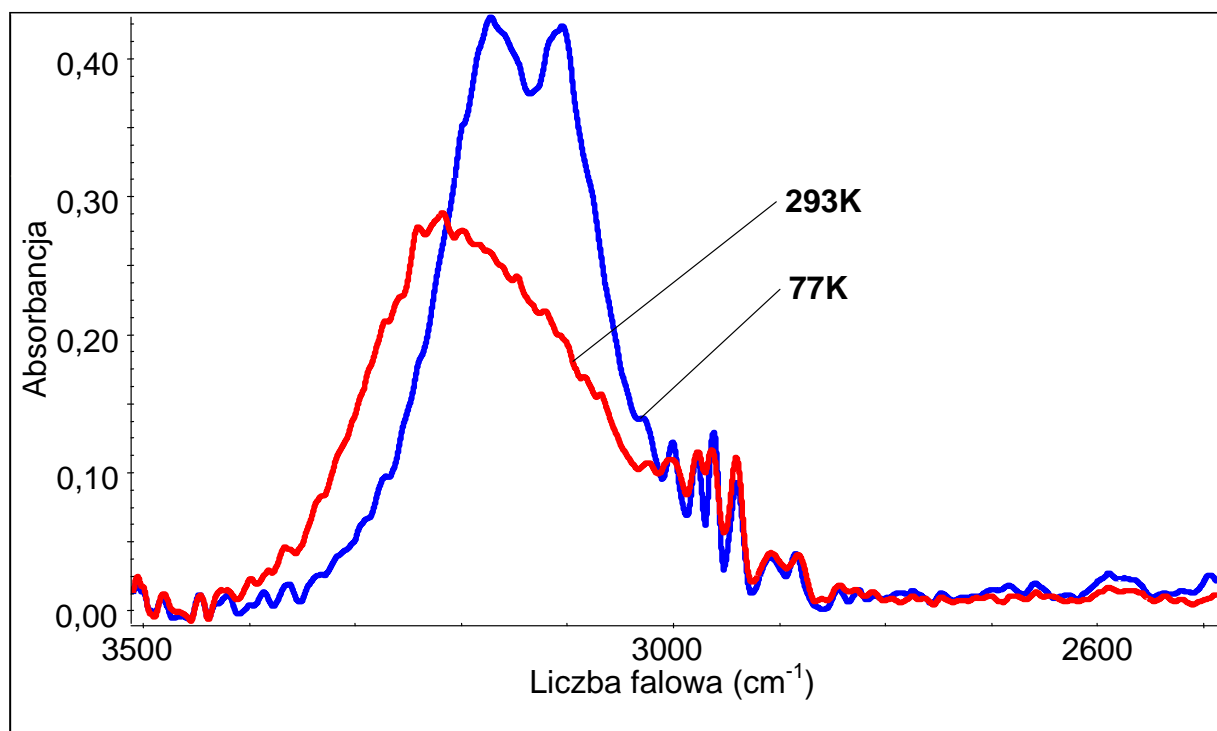




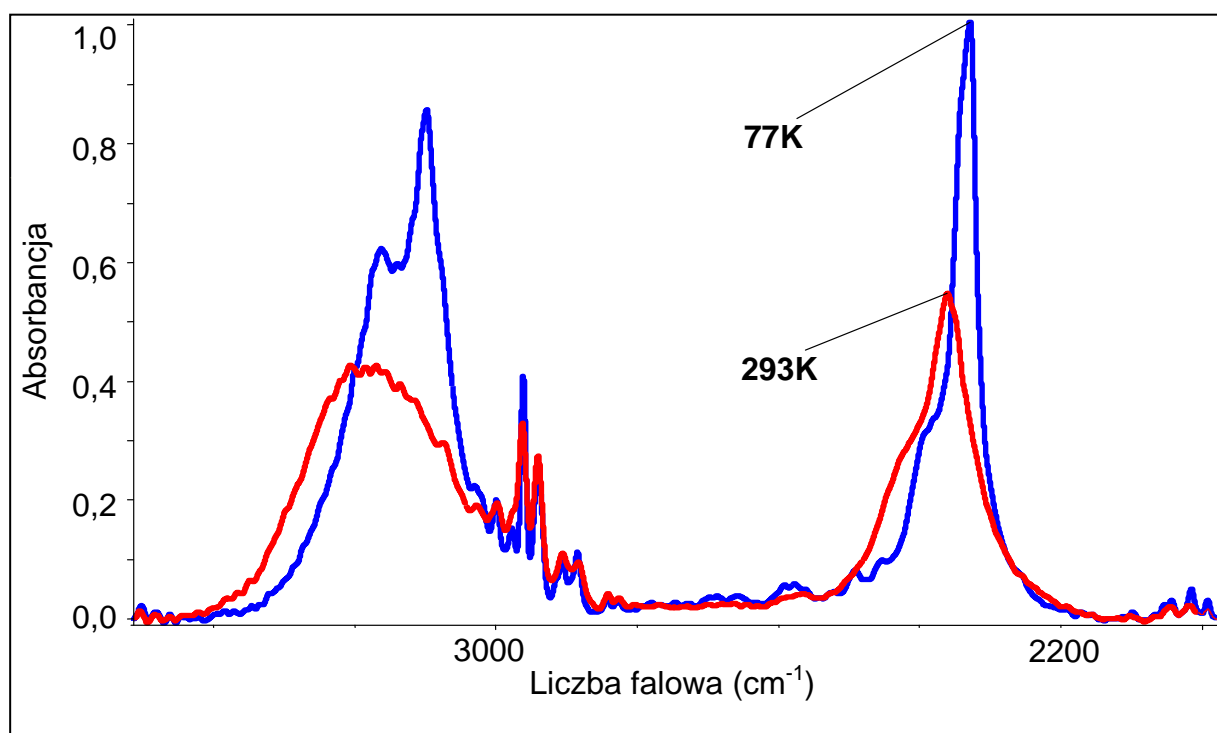
**Rys. 14.8.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu D-S-(+)-naproksenu (60% D, 40% H) zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ ; (I.  $E \parallel a$ ; II.  $E \parallel b$ ).



**Rys. 14.9.** Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształu D-S-(+)-naproksenu (60% D, 40% H) zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ ; (I.  $E \parallel a$ ; II.  $E \parallel b$ ).



**Rys. 14.10.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu S-(+)-naproksenu w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ .



**Rys. 14.11.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu D-S-(+)-naproksenu w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{\text{O-H}}$  i  $\nu_{\text{O-D}}$ .

## ROZDZIAŁ 15

### PODSUMOWANIE

Badania spektralne układów krystalicznych o łańcuchowym ułożeniu wiązań wodorowych w sieci, przeprowadzone w ramach niniejszej pracy doktorskiej, ujawniły różnorodność i złożoność mechanizmów rządzących procesami *samoorganizacji izotopowej* H/D. Uzyskane wyniki eksperymentalne jednoznacznie potwierdziły występowanie silnych, *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* odpowiedzialnych za swoiste „przyciąganie” się jednakowych izotopów wodoru, w sieciach krystalicznych wszystkich przebadanych spektralnie układów molekularnych. Ukazały one także istnienie zupełnie nowych, nie poznanych dotychczas sposobów zachodzenia *samoorganizacji izotopowej* H/D w przypadku układów krystalicznych o łańcuchowym ułożeniu wiązań wodorowych.

W przypadku wszystkich spektroskopowo przebadanych układów molekularnych najsilniejsze *dynamiczne oddziaływania kooperatywne*, odpowiedzialne za procesy *samoorganizacji izotopowej* H/D, obejmowały tylko niektóre, wybrane wiązania wodorowe komórki elementarnej tj. sąsiadujące ze sobą wiązania wodorowe łańcucha komórki elementarnej (tzw. oddziaływania *head-to-tail*) lub wiązania wodorowe sąsiadujących łańcuchów (tzw. *oddziaływania side-to-side*). A zatem za elementarne własności spektralne była odpowiedzialna tylko określona dwójka wiązań wodorowych: dimer liniowy lub dimer o *bocznym*, równoległym bądź antyrównoległym, ułożeniu wiązań wodorowych, a nie wszystkie obecne w komórce elementarnej kryształu wiązania wodorowe. O mechanizmie generowania widm podczerwonych wiązań wodorowych jednoznacznie decydowały dwa czynniki: struktura elektronowa fragmentów cząsteczek z bliskiego otoczenia wiązań wodorowych oraz geometria układu najsilniej sprzężonej ekscytonowo pary wiązań wodorowych.

Analiza korelacji istniejącej pomiędzy wspomnianymi dwoma czynnikami a sposobem zachodzenia procesów *samoorganizacji izotopowej* H/D pozwoliła wywnioskować, że w przypadku wodorowo związanych układów tworzących łańcuchy w sieci krystalicznej

*dynamiczne oddziaływania kooperatywne*, odpowiedzialne za procesy *samoorganizacji izotopowej* H/D, mogą przebiegać aż trzema różnymi drogami, które przedstawiono poniżej.

Jeśli zaasocjowane wodorowo molekuly zawierają układy łatwo polaryzowalnych elektronów  $\pi$  (tj. układy  $\pi$ -elektronowe), bezpośrednio sprzężone z mostkiem wodorowym, wówczas *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* obejmują sąsiadujące wiązania wodorowe w ramach jednego łańcucha (tzw. *head-to-tail* interactions). Za generowanie widm omawianych układów są odpowiedzialne liniowe dimery wiązań wodorowych. Takim zachowaniem spektralnym charakteryzuje się najprostszy kwas karboksylowy, czyli kwas mrówkowy, a także kwas *S*-(+)-2-(6-metoksy-2-naftylo)propanowy (*S*-(+)-naproksen) oraz molekuly posiadające  $\pi$ -elektronowe pierścienie aromatyczne, np.: pirazol, imidazol, 2-metyloimidazol i 4-tiopyrydon.

Układy o molekułach, w których brak jest pierścieni aromatycznych z ich rozległymi układami  $\pi$ -elektronowymi a jedynie występują grupy karbonylowe lub tiokarbonylowe, charakteryzują się *oddziaływaniami kooperatywnymi* prowadzącymi do *samoorganizacji izotopowej* H/D z udziałem wiązań wodorowych (położonych względem siebie równolegle bądź antyrównolegle) należących do sąsiadujących łańcuchów (tzw. *side-to-side-type* interactions). Tak zachowują się kryształy 3-hydroksybenzaldehydu i 4-hydroksybenzaldehydu, kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego, kwasu 2,6-dimetoksybenzoesowego, kwasu 2,4,6-trimetoksybenzoesowego a także kwasu octowego.

W układach molekularnych, o wyjątkowo prostej strukturze krystalicznej posiadających tylko dwie cząsteczki na komórkę elementarną, charakteryzujących się stosunkowo niewielkimi odległościami pomiędzy sąsiednimi łańcuchami wiązań wodorowych (max 4Å) oraz strukturą elektronową niesprzyjającą *dynamicznym oddziaływaniom kooperatywnym* wzdłuż łańcucha, przyroda znajduje inne rozwiązanie: *oddziaływania kooperatywne* mogą być na tyle silne, że w licznych sytuacjach wymuszają one przeskok protonów pomiędzy ciężkimi atomami mostków wodorowych w sąsiadujących komórkach elementarnych. W opisanej, nowej sytuacji za zjawisko *samoorganizacji izotopowej* H/D, w zmodyfikowanej sieci wiązań wodorowych, jest odpowiedzialny dimer wiązań wodorowych o *bocznym*, antyrównoległym ułożeniu wiązań wodorowych powstający w wyniku tak wymuszonego przeskoku protonów. Przykładem układu molekularnego charakteryzującego się *nieuporządkowaniem* protonów w sieci krystalicznej, który wykazuje tego typu *dynamiczne oddziaływanie kooperatywne* jest kryształ fazy *beta* kwasu 2-butylnowego.

Z przeprowadzonych badań spektralnych jednoznacznie wynika, że własności spektralne wiązań wodorowych w kryształach determinuje struktura elektronowa asocjujących molekuł. Świadczyć o tym może chociażby przynależność pokrewnych kwasów, mrówkowego i octowego do różnych, wyżej wymienionych, grup. Ten fakt wiąże się, niewątpliwie, z wpływem grup podstawnikowych na wiązania wodorowe utworzone przez zasocjowane grupy karboksylowe. Grupy metylowe, o własnościach wyciągania elektronów z pierścieni  $(\text{COOH})_2$ , w pewnych warunkach upodobniają własności elektronowe wiązań wodorowych do własności reprezentowanych przez drugą grupę układów. Przez to osłabia się wibronowy mechanizm *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* w ramach jednego łańcucha, preferując oddziaływania między łańcuchowe. Podobny wpływ na własności elektronowe zasocjowanych grup karboksylowych zdają się wywierać fragmenty struktury molekuł kwasu 2-butyнового,  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-$ . Stąd własności spektralne kryształów kwasu 2-butyнового najbliższe są własnościom układów drugiej grupy, nawet wbrew rentgenowskiej strukturze kryształu.

Nowo odkryte sposoby realizacji mechanizmów *samoorganizacji izotopowej H/D*, angażujące wiązania wodorowe położone względem siebie *bocznie* w sąsiadujących łańcuchach komórki elementarnej, mogą także stanowić klucz do zrozumienia wielu niewyjaśnionych dotychczas problemów przyrodniczych dotyczących m.in. różnic w zachowaniu się układów biologicznych poddawanych działaniu  $\text{D}_2\text{O}$ . Ten sposób zachodzenia *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* wydaje się najbardziej rozpowszechniony w przyrodzie ze względu na to, że w strukturach organizmów żywych rzadko występują układy  $\pi$ -elektronowe pomiędzy wiązaniami wodorowymi w łańcuchach zasocjowanych cząsteczek, których sąsiedztwo preferowałoby *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* w ramach łańcuchów. Zaprezentowany mechanizm *samoorganizacji izotopowej H/D* odgrywa także rolę w stabilizacji struktur białkowych.

## ROZDZIAŁ 16

### OSIĄGNIĘCIA PRZEPROWADZONYCH BADAŃ W RAMACH PRACY DOKTORSKIEJ

Moim zdaniem do najbardziej istotnych osiągnięć prezentowanej dysertacji należą:

1. Rejestracja widm w zakresie podczerwieni monokrystalicznych próbek pochodnych izotopowych kwasu mrówkowego, tj.  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{DCOOH}$ ,  $\text{HCOOD}$  i  $\text{DCOOD}$ , w zależności temperaturowej i przy użyciu światła spolaryzowanego (pomiar spolaryzowanych widm w podczerwieni omawianego układu jest uznany sukcesem na skale światowej).
2. Wytlumaczenie podobieństwa widm w podczerwieni łańcuchowych układów molekularnych, charakteryzujących się *bocznym* quasi-równoległym lub quasi-anty-równoległym ułożeniem mostków wodorowych w sieciach krystalicznych. Zastosowanie modelu *dipol-dipolowego*, opisującego wibracyjne oddziaływania ekscytonowe pomiędzy wektorami momentów przejść, pozwoliło również na wyjaśnienie badanego i diskutowanego od lat podobieństwa widm w podczerwieni kwasu octowego w fazie ciekłej i fazie krystalicznej.
3. Wykazanie roli *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* w generowaniu własności spektralnych wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni układów molekularnych charakteryzujących się stosunkowo niewielkimi rozmiarami komórki elementarnej (długość osi krystalograficznej  $\sim 4\text{\AA}$ ) oraz małą ilością molekuł w komórce elementarnej ( $Z=2$ ). Podanie wiarygodnej przyczyny powstania znanego w krystalografii, a niewytłumaczonego dotychczas efektu swoistego „*nieuporządkowania*” w ułożeniu protonów w sieciach wiązań wodorowych licznych kryształów molekularnych. W oparciu o przeprowadzone badania efekt ten przypisać można *dynamicznym oddziaływaniom kooperatywnym* w sieciach wiązań wodorowych kryształów.

4. Zaproponowanie wyjaśnienia efektu anomalnie wysokiej intensywności pasm  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{C-D}$  w widmach w podczerwieni próbek kwasu mrówkowego w fazie gazowej, opartego na teoretycznym modelu rezonansu drgań rozciągających wiązania C-H i O-H oraz C-D i O-D. Wytlumaczenie różnic własności spektralnych pomiędzy kwasem mrówkowym i octowym dotyczących intensywności pasm  $\nu_{C-H}$  i  $\nu_{C-D}$ .
5. Wykazanie, że o własnościach spektralnych pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  układów molekularnych o łańcuchowym rozkładzie wiązań wodorowych decyduje najsilniej sprzężona ekscytonowo para wiązań wodorowych, o liniowym lub *bocznym*, quasi-równoległym bądź quasi-antyrownoległym, układzie wiązań wodorowych.
6. Potwierdzenie koncepcji, iż niezależnie od sposobu asocjacji molekuł *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* obejmują te pary wiązań wodorowych, które najsilniej oddziałują ze sobą ekscytonowo.
7. Poprzez porównanie wpływu otoczenia elektronowego grup karboksylowych na widma podczerwone wiązań wodorowego ukazanie faktu, iż kluczem do zrozumienia mechanizmu generacji widm podczerwonych wiązań wodorowych jest struktura elektronowa zaasocjowanych wodorowo molekuł.
8. Pomiar spolaryzowanych widm podczerwonych monokrystalicznych próbek sześciu układów molekularnych o łańcuchowym ułożeniu wiązań wodorowych takich jak: 2-metyloimidazol, 3-hydroksybenzaldehyd, 4-hydroksybenzaldehyd, kwas 3,4-dimetoksy-fenylooctowy, kwas 2-butynowy, kwas *S*-(+)-2-(6-metoksy-2-naftylo)propanowy; i ich deuterowych pochodnych w zależności temperaturowej i przy użyciu światła spolaryzowanego.
9. Opisanie struktur rentgenowskich kryształów sześciu układów molekularnych (monohydrat kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego, 3-acetyloindol, 2-metyloimidazol, kwas 2,6-dimetoksybenzoesowy, kwas 2,4,6-trimetoksybenzoesowy, kwas (*S*)-(+)-2-(6-metoksy-2-naftylo)propanowy).
10. Synteza 2-metyloimidazolu podstawionego deuterem w pierścieniu aromatycznym.
11. Przeprowadzenie, w ramach teorii *silnego sprzężenia*, obliczeń modelowych kształtów pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$  w widmach wodorowo i deuterowo związanych kryształów wybranych układów molekularnych.

## ROZDZIAŁ 17

### LITERATURA

1. T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, Z. Czarnocki, G. Häfelinger, A. R. Katritzky, *Tetrahedron* 56 (2000) 1783
2. W. Latimer, W. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 1419
3. D. Hadži – *Hydrogen Bonding*, Pergamon Press, Symposium Publications Division, London-New York-Paris-Los Angeles, 1957
4. G. C. Pimentel, A. L. McClellan – *The Hydrogen Bond*, San Francisco, 1960
5. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Eds.) – *The Hydrogen Bond: Recent Developments in the Theory and Experiment*, Parts I, II and III, North-Holland, Amsterdam, 1976
6. H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas – *Molecular interactions*, Wiley, New York, 1980
7. G. A. Jeffrey, W. Saenger – *Hydrogen bonding in biological structures*, Springer-Verlag, Berlin, 1994
8. G. A. Jeffrey – *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, New York 1997
9. D. Hadži (Ed.) – *Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding*, Wiley, New York, 1997
10. S. Scheiner – *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, New York, 1997
11. P. Schuster, W. Mikenda (Eds.) – *Hydrogen Bond Research*, Monatshefte für Chemie, Chemical Monthly, 130/No.8, Springer, Wien, New York, 1999
12. G. R. Desiraju, T. Steiner – *The Weak Hydrogen Bond in structural chemistry and biology*, Oxford University Press Inc., New York, 1999
13. Y. Marechal – *The hydrogen bond and the water molecule. The physics and chemistry of water aqueous and bio media*, Elsevier, Amsterdam, 2007
14. G. R. Desiraju, J. A. R. P. Sarma, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1 (1983) 45
15. G. R. Desiraju, R. Kamala, B. H. Kumari, J. A. R. P. Sarma, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2 (1984) 181



16. G. R. Desiraju – *Crystal engineering. The design of organic solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989
17. G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* 16 (1997) 1475
18. S. S. Kuduva, D. Bläser, R. Boese, G. R. Desiraju, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 1621
19. P. Vishweshwar, R. Thaimattam, M. Jaskólski, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* 17 (2002) 1830
20. G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 565
21. D. Braga, G. R. Desiraju, J. S. Miller, A. G. Orpen, S. L. Price, *CrystEngComm.* 4 (2002) 500
22. A. Dey, G. R. Desiraju, R. Mondal, J. A. K. Howard, *Chem. Commun.* 22 (2004) 2528
23. G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* 24 (2005) 2995
24. B. Stachowska, *Praca magisterska*, Uniwersytet Śląski, Katowice, 2006
25. M. Gepert, B. Stachowska, *J. Solution Chem.* 35 (3) (2006) 425
26. M. Gepert, B. Hachuła, *J. Molecular Liq.* 135 (2007) 196
27. M. Gepert, B. Hachuła, M. Bucek, *J. Solution Chem.* 37 (2008) 1747
28. I. Majerz – *Stan molekularny i jonowy w kompleksach z wiązaniem wodorowym OHN*, Wydaw. Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław, 1997
29. L. Kolditz – *Chemia nieorganiczna*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1994
30. P. H. Durrant, B. Durrant – *Zarys współczesnej chemii nieorganicznej*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1965
31. L. Sobczyk – *Postępy w zastosowaniach technik rezonansowych*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1984
32. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 48
33. G. A. Jeffrey, *Crystallogr. Rev.* 9 (2003) 135
34. M. Jabłoński, *Wiad. Chem.* 58 (2004) 511
35. M. Jabłoński, *Wiad. Chem.* 58 (2004) 791
36. L. Sobczyk, *Wiad. Chem.* 55 (2001) 593
37. M. A. Viswamitra, R. Radhakrishnan, J. Bandekar, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 4868
38. G. R. Desiraju, S. Kashino, M. M. Coombs, J. P. Glusker, *Acta Cryst. B* 49 (1993) 880
39. P. J. Langley, J. Hulliger, R. Thaimattam, G. R. Desiraju, *New. J. Chem.* 22 (1998) 1307
40. G. R. Desiraju, *Curr. Sci.* 81 (2001) 1038
41. D. Das, G. R. Desiraju, R. K. R. Jetti, R. Boese, *Acta Cryst. E* 61 (2005) o1588
42. D. Das, G. T. Desiraju, *Chem. Asian. J.* 1-2 (2006) 231

43. T. Steiner, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 4540
44. T. Steiner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1995) 1315
45. T. Steiner, E. B. Starikov, A. M. Amado, J. J. C. Teixeira-Dias, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1995) 1321
46. T. Steiner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1 (1995) 95
47. T. Steiner, E. B. Starikov, M. Tamm, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1996) 67
48. T. Steiner, M. Tamm, A. Grzegorzewski, N. Schulte, N. Veldman, A. M. M. Schreurs, J. A. Kanters, J. Kroon, J. van der Mass, B. Lutz, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1996) 2441
49. T. Steiner, *Crystallogr. Rev.* 9 (2003) 177
50. G. A. Jeffrey, *J. Mol. Struct.* 485-486 (1999) 293
51. S. J. Grabowski – *Wpływ oddziaływań międzymolekularnych na geometrię i rozmieszczenie cząsteczek w kryształach związków organicznych*, Wydaw. Uniwersytetu w Białymstoku, Białystok, 1998
52. J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer – *Biochemia*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 2007
53. L. Stryer – *Biochemia*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 2003
54. P. C. Turner – *Biologia molekularna*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 2004
55. Z. Lassota – *Biologia molekularna*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1989
56. M. Bryszewska, W. Leyko – *Biofizyka dla biologów*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1997
57. A. R. Ubbelohde, K. J. Gallagher, *Acta Cryst.* 8 (1955) 71
58. G. Némethy, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 680
59. N. N. Smirnova, T. A. Bykova, K. Van Durme, B. Van Mele, *J. Chem. Thermodynamics* 38 (2006) 879
60. A. Kohen, H.-H. Limbach – *Isotope effects in Chemistry and Biology*, CRC Press, New York, 2006
61. M. Zieliński – *Efekty izotopowe w chemii*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1979
62. M. Ichikawa, *Acta Cryst. B* 34 (1978) 2074
63. M. Ichikawa, *J. Mol. Struct.* 552 (2000) 63
64. K. Ando, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 172104
65. D. J. Kushner, A. Baker, T. G. Dunstall, *Biotechnological potential of heavy water and deuterated compounds*. Proceedings of Biotechnology Risk Assessment Symposium, Ottawa, Canada, June 23-25, 1996. Edited by M. Levin, C. Grim, J. S. Angle. University of Maryland Biotechnology Institute Publication 1003, 75

66. D. J. Kushner, A. Baker, T. G. Dunstall, *Can. J. Physiol. Pharmacol.* 77 (1999) 79
67. D. Kritchevsky (Ed.), *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 84 (1960) 575
68. E. Borek, D. Rittenberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 46 (1960) 777
69. D. B. Johnstone, *J. Bacteriol.* 83 (1962) 867
70. R. de Giovanni, S. Zamenhof, *Biochem. J.* 87 (1963) 79
71. M. Hochuli, T. Szyperski, K. Wöthrich, *J. Biomol. NMR* 17 (2000) 33
72. C. Papadimitriou, M. Wenzel, *Z. Naturforsch. C44* (1989) 1053
73. R. de Giovanni, *Z. Vererbungs.* 92 (1961) 389
74. V. Moses, O. Holm-Hansen, M. Calvin, *Biochim. Biophys. Acta* 28 (1958) 62
75. O. H. Gaebler, H. C. Choitz, *Clin. Chem.* 10 (1964) 13
76. P. K. Smith, J. Trace, H. G. Barbour, *J. Biol. Chem.* 116 (1936) 371
77. A. M. Hughes, B. M. Tolbert, K. Lonberg-Holm, M. Calvin, *The Effect of D2O on Survival of Mice with Ascites Tumor* (July 1, 1957), Lawrence Berkeley National Laboratory, Paper UCRL-3852
78. P. Bachner, D. G. McKay, D. Rittenberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 51 (1964) 464
79. J. J. Katz, H. L. Crespi, D. M. Czajka, A. J. Finkel, *Am. J. Physiol.* 203 (1962) 907
80. D. M. Czajka, A. J. Finkel, C. S. Fischer, J. J. Katz, *Am. J. Physiol.* 201 (1961) 357
81. C. P. Richter, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 152 (1976) 677
82. U. Kanto, A. J. Clawson, *J. Nutrit.* 110 (1980) 1840
83. C. P. Richter, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 74 (1977) 1295
84. K. B. Goodall, *In search of the fountain of youth. Preliminary analysis of deuterium's role in DNA degradation*, <http://www.hydros.com/kirk-FofY-DDW.pdf>
85. A. Olgun, *Theor. Biol. Med. Model.* 4 (2007) 9
86. V. V. Demidov, *Trends Biotechnol.* 25 (2007) 371
87. R. Busch, Y. Kim, R. A. Neese, V. Schade-Serin, M. Collins, M. Awada, J. L. Gardner, C. Beysen, M. E. Marino, L. M. Misell, M. K. Hellerstein, *Biochim. Biophys. Acta.* 1760 (2006) 730
88. P. Berdea, S. Cuna, M. Cazacu, M. Tudose, *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Physica* 2 (2001) 256
89. S. W. Englander, N. R. Kallenbach, *Q. Rev. Biophys.* 16 (1984) 521
90. P. W. Atkins – *Chemia fizyczna*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 2001
91. H. T. Flakus, A. Pyzik, *Chemical Physics Research Journal* 1 (2007) 49
92. E. Matsushita, T. Matsubara, *Progr. Theor. Phys.* 67 (1982) 1
93. S. F. Bureiko, G. S. Denisov, *J. Mol. Struct.* 700 (2004) 49

94. S. F. Bureiko, G. S. Denisov, *Polish J. Chem.* 76 (2002) 1177
95. C. A. Coulson, *Research* 10 (1957) 149
96. K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 1236
97. S. Iwata, K. Morokuma, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 966
98. S. Iwata, K. Morokuma, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 7563
99. W. A. Lathan, K. Morokuma, *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 3615
100. K. Kitaura, K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.* 10 (1976) 325
101. K. Morokuma, K. Kitaura, Variational approach (SCF *ab-initio* calculations) to the study of molecular interactions; w: H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas – *Molecular interactions*, Wiley, New York, 1980
102. H. Umeyama, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1316
103. Y. Mo, J. Gao, S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 5530
104. A. Karpfen, *Adv. Chem. Phys.* 123 (2002) 469
105. G. Videnova-Adrabińska - *The Hydrogen bond as a design element of the crystal architecture*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1994
106. Y. C. Tse, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 611
107. B. N. Solomonov, M. A. Varfolomeev, D. I. Abaidullina, *Vib. Spectrosc.* 43 (2007) 380
108. M. Akiyama, H. Torii, *Spectrochim. Acta A56* (1999) 137
109. H. T. Flakus, A. Bańczyk, *J. Mol. Struct.* 476 (1999) 57
110. H. Flakus, *J. Mol. Struct.* 646 (2003) 15
111. A. I. Kitajgorodski – *Kryształy molekularne*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1976
112. J. C. Decius, R. M. Hexter – *Molecular vibrations in crystals*, McGraw-Hill Inc., United States of America, 1977
113. R. S. Halford, *J. Chem. Phys.* 14 (1946) 8
114. M. M. Ilczyszyn – *Wybrane problemy spektroskopii oscylacyjnej*, UAM Seria Chemia, Nr 44, 1983
115. J. W. Rohleder – *Fizyka chemiczna kryształów molekularnych*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1989
116. J. Michl, E. W. Thulstrup – *Spectroscopy with polarized light*, VCH, New York, 1986
117. P. Pfeiffer, *Berichte* 47 (1914) 1580
118. L. Pauling, L. O. Brockway, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 20 (1934) 336
119. L. Leiserowitz, *Acta Cryst. B32* (1976) 775
120. C. V. Berney, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 708
121. I. Wolfs, H. O. Desseyn, *Spectrochim. Acta A51* (1995) 1601

122. I. Wolfs, H. O. Desseyn, *Appl. Spectrosc.* 50 (1996) 1000
123. T. Miyazawa, K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 1076
124. Z. Berkowitch-Yellin, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4052
125. F. H. Allen, *Acta Cryst. B* 58 (2002) 380
126. F. H. Allen, P. R. Raithby, G. P. Shields, R. Taylor, *Chem. Commun.* 9 (1998) 1043
127. F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, P. R. Raithby, G. P. Shields, R. Taylor, *New. J. Chem.* 23 (1999) 25
128. T. Steiner, *Acta Cryst. B* 57 (2001) 103
129. Ö. Almarsson, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* 17 (2004) 1889
130. J. Abildgaard, P. E. Hansen, *Wiad. Chem.* 54 (2000) 845
131. Z. Latajka, *Wiad. Chem.* 48 (1994) 685
132. E. Grech – *Wiązanie wodorowe NHN*, Politechnika Szczecińska, Szczecin, 1992
133. W. Zieliński, A. Rajcy - *Metody spektroskopowe i ich zastosowania do identyfikacji związków organicznych*, Wydaw. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2000
134. J. Sadlej – *Spektroskopia molekularna*, Wydaw. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2002
135. W. Szczepaniak – *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 2005
136. Z. Kęcki – *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1998
137. L. Sobczyk – *Wiązanie wodorowe*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1969
138. R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle – *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa 2007
139. L. Sobczyk – *Metody spektroskopii oscylacyjnej*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1979
140. S. M. Melikova, K. S. Rutkowski, P. Lipkowski, D. N. Shchepkin, A. Koll, *J. Mol. Struct.* 844–845 (2007) 64
141. S. M. Melikova, K. S. Rutkowski, P. Rodziewicz, A. Koll, *J. Mol. Struct.* 705 (2004) 49
142. A. Filarowski, A. Kochel, A. Koll, G. Bator, S. Mukherjee, *J. Mol. Struct.* 785 (2006) 7
143. V. E. Borisenko, A. Koll, E. E. Kolmakov, A. G. Rjasnyi, *J. Mol. Struct.* 783 (2006) 101
144. A. Filarowski, A. Koll A. Kochel, J. Kalenik, P. E. Hansen, *J. Mol. Struct.* 700 (2004) 67
145. V. Borisenko, S. Krekov, A. Guzev, A. Koll, *J. Mol. Struct.* 646 (2003) 125
146. N. Michniewicz, M. Czarnecki, J. P. Hawranek, *J. Mol. Struct.* 844–845 (2007) 181

147. M. Matusiak, W. Wrzeszcz, T. Dziembowska, J. P. Hawranek, *J. Mol. Struct.* 704 (2004) 223
148. J. P. Hawranek, A. Muszyński, *J. Mol. Struct.* 552 (2000) 205
149. B. Łydzba, W. Wrzeszcz, J. P. Hawranek, *J. Mol. Struct.* 450 (1998) 171
150. J. P. Hawranek, J. Flejszar-Olszewska, A. Muszyński, *J. Mol. Struct.* 448 (1998) 149
151. J. P. Hawranek, A. Muszyński, J. Flejszar-Olszewska, *J. Mol. Struct.* 436-437 (1997) 605
152. B. Czarnik-Matusewicz, J. P. Hawranek, *J. Mol. Struct.* 404 (1997) 241
153. J. Flejszar-Olszewska, A. Muszyński, J. P. Hawranek, *J. Mol. Struct.* 404 (1997) 247
154. N. Michniewicz, A. Muszyński, W. Wrzeszcz, M. Czarnecki, B. Golec, J. P. Hawranek, Z. Mielke, *J. Mol. Struct.* 887 (2008) 180
155. M. Davies, G. B. B. M. Sutherland, *J. Chem. Phys.* 6 (1938) 755
156. G. B. B. M. Sutherland, *British Ann. Rep. Chem. Soc.* 35 (1939) 37
157. Y. Marechal, A. Witkowski, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 3697
158. J. L. Leviel, Y. Marechal, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 1104
159. J. Bournay, Y. Marechal, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 1230
160. J. Bournay, Y. Marechal, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 5077
161. J. Bournay, Y. Marechal, *Spectrochim. Acta A31* (1975) 1351
162. H. R. Zelsmann, Y. Marechal, *Chem. Phys.* 5 (1974) 367
163. H. R. Zelsmann, Y. Marechal, *Chem. Phys.* 20 (1977) 445
164. H. R. Zelsmann, Y. Marechal, *Chem. Phys.* 20 (1977) 459
165. J. L. Leviel, Y. Marechal, *Le Journal De Physique* 39 (1978) 1169
166. G. Auvert, Y. Marechal, *Chem. Phys.* 40 (1979) 51
167. G. Auvert, Y. Marechal, *Chem. Phys.* 40 (1979) 61
168. Y. Marechal, Vibrational spectroscopy of hydrogen bonded complexes in the gaseous phase; w: H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas – *Molecular interactions*, Wiley, New York, 1980
169. Y. Marechal, *Chem. Phys.* 79 (1983) 69
170. Y. Marechal, *Chem. Phys.* 79 (1983) 85
171. Y. Marechal, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 6344
172. H. T. Flakus, A. Miros, *J. Mol. Struct.* 484 (1999) 103
173. H. T. Flakus, A. Miros, *Spectrochim. Acta A57* (2001) 2391
174. H. T. Flakus, M. Chelmecki, *Spectrochim. Acta A58* (2002) 179
175. H. T. Flakus, M. Chelmecki, *Spectrochim. Acta A58* (2002) 1867

176. H. T. Flakus, M. Chełmecki, *J. Mol. Struct.* 659 (2003) 103
177. H. T. Flakus, M. Chełmecki, *J. Mol. Struct.* 705 (2004) 81
178. H. T. Flakus, M. Jabłońska, *J. Mol. Struct.* 707 (2004) 97
179. H. T. Flakus, M. Jabłońska, P. G. Jones, *Spectrochim. Acta A* 65 (2006) 481
180. H. T. Flakus, B. Stachowska, *Chem. Phys.* 330 (2006) 231
181. H. T. Flakus, A. Tyl, *Chem. Phys.* 336 (2007) 36
182. H. T. Flakus, B. Hachuła, *Chem. Phys.* 345 (2008) 49
183. H. T. Flakus, M. Jabłońska, J. Kusz, *Vib. Spectrosc.* 49 (2009) 174
184. A. Cygański – *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, Wydaw. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2002
185. H. Barańska, A. Łabudzińska, J. Terpiński – *Laserowa spektrometria laserowa*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1981
186. P. Borowski – *Wybrane zagadnienia spektroskopii molekularnej*, Wydaw. UMCS, Lublin, 2005
187. H. Haken, H. C. Wolf – *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1998
188. J. M. Janik – *Fizyka chemiczna: dynamika molekuł na tle różnych metod badawczych*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1989
189. L. A. Kazicyna, N. B. Kupletska – *Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1976
190. C. N. R. Rao – *Spektroskopia elektronowa związków organicznych: widma w nadfiolecie i zakresie widzialnym*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1982
191. P. A. Kollman, L. C. Allen, *Chem. Rev.* 72 (1972) 283
192. H. Günther – *Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1983
193. B. Brycki – *Lokalizacja protonu w kompleksach z wiązaniem wodorowym typu OHO*, Wydaw. Naukowe UAM, Poznań, 1997
194. A. Z. Hryniewicz, E. Rokita – *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1999
195. K. Woźniak, *Wiad. Chem.* 48 (1994) 775
196. A. Gryff-Keller, *Wiad. Chem.* 48 (1994) 739
197. M. C. Etter, R. C. Hoyer, *Am. Cryst.* 155 (1987) 31
198. E. Brunner, U. Sternberg, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 32 (1998) 21

199. J. P. Hawranek, L. Sobczyk – *Zjawiska relaksacji molekularnej*, Wydaw. Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 1999
200. B. Nogaj, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5863
201. K. L. Sauer, B. H. Suits, A. N. Garroway, J. B. Miller, *Chem. Phys. Lett.* 342 (2001) 362
202. M. M. Szostak – *Sprzężenia wibronowe w widmach oscylacyjnych a nieliniowe własności elektrooptyczne kryształów molekularnych*, Wydaw. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1983
203. A. J. Horsewill, A. Aibout, *J. Phys. Condens. Matter* 1 (1989) 9609
204. B. S. Hudson, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 3949
205. B. S. Hudson, *Vib. Spectrosc.* 42 (2006) 25
206. H. D. Middendorf, *Solid State Ionics* 77 (1995) 265
207. F. Fillaux, *Physica B* 213-214 (1995) 619
208. F. Fillaux, *J. Mol. Struct.* 511-512 (1999) 35
209. F. Fillaux, S. F. Parker, L. T. Yu, *Solid State Ionics* 145 (2001) 451
210. F. Fillaux, *J. Mol. Struct.* 615 (2002) 45
211. Z. Trzaska-Durski, H. Trzaska-Durska – *Podstawy krystalografii strukturalnej i rentgenowskiej*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1994
212. M. Van Meerssche, J. Feneau-Dupont – *Krystalografia i chemia strukturalna*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1984
213. Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec – *Krystalografia*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 2007
214. A. Oleś – *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*, Wydaw. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1998
215. J. L. Finney, *Acta Cryst.* B51 (1995) 447
216. R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 288
217. R. M. Badger, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.* 5 (1937) 839
218. A. Coulson, G. N. Robertson, *Proc. R. Soc. Lond.* A337 (1974) 167
219. S. Bratož, D. Hadži, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 991
220. D. Hadži, *Pure Appl. Chem.* 11 (1965) 435
221. D. Hadži, *Chimia* 26 (1972) 7
222. J. C. Evans, N. Wright, *Spectrochim. Acta* 16 (1960) 352
223. S. Bratož, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 3499
224. A. Witkowski, M. Wójcik, *Chem. Phys.* 1 (1973) 9
225. M. Wójcik, *Mol. Phys.* 36 (1978) 1757



226. H. Ratajczak, A. M. Yaremko, *Chem. Phys. Lett.* 314 (1999) 122
227. A. M. Yaremko, H. Ratajczak, J. Baran, A. J. Barnes, E.V. Mozdor, B. Sylvi, *Chem. Phys.* 306 (2004) 57
228. H. Ratajczak, A. M. Yaremko, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 500 (2000) 413
229. H. Ratajczak, A. M. Yaremko, *Chem. Phys. Lett.* 243 (1995) 348
230. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 229 (1998) 37
231. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 248 (1999) 53
232. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 248 (1999) 71
233. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 248 (1999) 91
234. O. Henri-Rousseau, P. Blaise, *The infrared density of weak hydrogen bonds within the linear response theory*, *Adv. Chem. Phys.* vol. 103, John Wiley & Sons Inc., 1998
235. P. Blaise, M. J. Wójcik, O. Henri-Rousseau, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 064306
236. O. Henri-Rousseau, P. Blaise, *The  $\nu_{X-H}$  lineshapes for centrosymmetric cyclic dimers involving weak hydrogen bonds*, *Adv. Chem. Phys.* vol. 139, John Wiley & Sons Inc., 2008
237. M. Boczar, Ł. Boda, M.J. Wójcik, *Spectrochim. Acta A64* (2006) 757
238. M. Boczar, Ł. Boda, M.J. Wójcik, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 084306
239. M. Boczar, K. Szczeponek, M. J. Wójcik, C. Paluszkiwicz, *J. Mol. Struct.* 700 (2004) 39
240. A. Sokołowska, *Wiad. Chem.* 43 (1989) 911
241. A. Witkowski, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 3645
242. S. F. Fischer, G. L. Hofacker, M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 1934
243. G. Fischer - *Vibronic Coupling*, Academic Press, London, 1984
244. N. Rösch, M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 3344
245. C. A. Coulson, G. N. Robertson, *Proc. R. Soc. Lond. A342* (1975) 289
246. M. Wójcik, *Chem. Phys. Lett.* 46 (1977) 597
247. A. Witkowski, M. Wójcik, *Chem. Phys.* 21 (1977) 385
248. M. Wójcik, *Int. J. Quant. Chem.* 10 (1976) 747
249. M. Wójcik, *Int. J. Quant. Chem.* 12 (1978) 219
250. M. Wójcik, *Mol. Phys.* 36 (1978) 1757
251. H. T. Flakus, *J. Mol. Struct.* 102 (1983) 55
252. H. T. Flakus, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 187 (1989) 35
253. S. Bratož, H. Ratajczak, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 77
254. H. Romanowski, L. Sobczyk, *Chem. Phys.* 19 (1977) 361

- 
255. H. Romanowski, L. Sobczyk, *Chem. Phys. Lett.* 58 (1978) 73
256. H. Romanowski, L. Sobczyk, *Acta Phys. Pol.* A60 (1981) 545
257. G. N. Robertson, J. Yarwood, *Nature* 257 (1975) 41
258. G. N. Robertson, J. Yarwood, *Chem. Phys.* 32 (1978) 267
259. J. Yarwood, R. Ackroyd, G. N. Robertson, *Chem. Phys.* 32 (1978) 283
260. H. Abramczyk, *Chem. Phys.* 94 (1985) 91
261. H. Abramczyk, *Chem. Phys.* 116 (1987) 249
262. H. Abramczyk, *Chem. Phys.* 144 (1990) 305
263. H. Abramczyk, *Chem Phys.* 144 (1990) 319
264. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 229 (1998) 51
265. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 243 (1999) 229
266. P. Blaise, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 256 (2000) 85
267. M. El-Amine Benmalti, P. Blaise, H. T. Flakus, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 320 (2006) 267
268. P. Excoffon, Y. Marechal, *Chem. Phys.* 52 (1980) 237
269. P. Excoffon, Y. Marechal, *Chem. Phys.* 52 (1980) 245
270. P. Excoffon, Y. Marechal, *J. Chim. Physique* 78 (1981) 353
271. H. T. Flakus, K. Rogosz, *J. Mol. Struct.* 443 (1998) 265
272. H. T. Flakus, *Chem. Phys.* 50 (1980) 79
273. H. T. Flakus, *Chem. Phys.* 62 (1981) 103
274. A. S. Davydow, *Theory of molecular excitons*, translated by M. Kasha and J. Oppenheimer, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1963
275. R. M. Hochstrasser - *Molecular Aspects of Symmetry*, W. A. Benjamin Inc., New York, Amsterdam, 1966
276. L. Colombo, J. P. Mathieu, Molecular interactions, lattice dynamics and vibrational spectroscopy of molecular crystals, w: H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas – *Molecular interactions*, Wiley, New York, 1980
277. J. Frenkel, *Phys. Rev.* 37 (1931) 1276
278. H. T. Flakus, *Praca doktorska*, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 1975
279. A. Witkowski, A. Moffitt, *J. Chem. Phys.* 33 (1960) 872
280. A. Witkowski, *Roczniki Chem.* 35 (1961) 1399
281. A. Witkowski, *Roczniki Chem.* 35 (1961) 1409
282. R. L. Fulton, M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 1059
283. R. L. Fulton, M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 2280

284. M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 351
285. M. H. Perrin, M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 1019
286. E. G. McRae, *Australian J. Chem.* 14 (1961) 329
287. E. G. McRae, W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 905
288. W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 2223
289. W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 2231
290. A. Witkowski, M. Z. Zgierski, *Phys. Stat. Sol.* 46 (1971) 429
291. A. R. Gregory, W. H. Henneker, W. Siebrand, M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 2071
292. A. R. Gregory, W. H. Henneker, W. Siebrand, M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 3175
293. W. H. Henneker, A. P. Penner, W. Siebrand, M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 1884
294. H. T. Flakus, *Polish J. Chem.* 77 (2003) 489
295. H. T. Flakus, A. Tyl, P. G. Jones, *Spectrochim. Acta A58* (2) (2002) 299
296. H. T. Flakus, A. Miros, P. G. Jones, *Spectrochim. Acta A58* (2002) 225
297. H. T. Flakus, A. Miros, P. G. Jones, *J. Mol. Struct.* 604 (2002) 29
298. H. T. Flakus, A. Machelska, *Spectrochim. Acta A58* (2002) 553
299. H. T. Flakus, A. Tyl, P. G. Jones, *Vib. Spectrosc.* 33 (2003) 163
300. H. T. Flakus, A. Michta, *Vib. Spectrosc.* 33 (2003) 177
301. H. T. Flakus, A. Michta, *J. Mol. Struct.*, 707 (2004) 17
302. H. T. Flakus, A. Michta, *J. Mol. Struct.* 741 (2005) 19
303. H. T. Flakus, A. Pyzik, *Chem. Phys.* 323 (2006) 479
304. H. T. Flakus, A. Pyzik, *Vib. Spectrosc.* 41 (2006) 28
305. H. T. Flakus, A. Pyzik, A. Michta, J. Kusz, *Vib. Spectrosc.* 44 (2007) 108
306. H. T. Flakus, W. Śmiszek-Lindert, K. Stadnicka, *Chem. Phys.* 335 (2007) 221
307. H. T. Flakus, A. Tyl, *Vib. Spectrosc.* 47 (2008) 129
308. H. T. Flakus, A. Machelska, *J. Mol. Struct.* 447 (1998) 97
309. R. J. Jakobsen, J. W. Brasch, Y. Mikawa, *J. Mol. Struct.* 1 (1967) 309
310. I. D. Mikhailov, V. A. Savelev, N. D. Sokolov, N. G. Bokh, *Phys. Stat. Sol.* 57 (1973) 719
311. A. Pyzik, *Praca doktorska*, Uniwersytet Śląski, Katowice, 2007
312. H. T. Flakus, A. Bryk, *J. Mol. Struct.* 372 (1995) 215
313. H. T. Flakus, A. Bryk, *J. Mol. Struct.* 372 (1995) 229

314. H. Günzeler, H. U. Gremlich, *IR Spectroscopy*, WILEY-VCH, 2002
315. F. Holzberg, B. Post, I. Fankuchen, *Acta Cryst.* 6 (1953) 127
316. I. Nahringsbauer, *Acta Cryst.* B34 (1978) 315
317. A. Albinati, K. D. Rouse, M. W. Thomas, *Acta Cryst.* B34 (1978) 2188
318. D. A. Allan, S. J. Clark, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 3464
319. Y. Mikawa, J. Jakobsen, J. W. Brasch, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 4750
320. H. R. Zelsmann, F. Bellon, Y. Marechal, B. Bullemer, *Chem. Phys. Lett.* 6 (1970) 513
321. D. Chapman, *J. Chem. Soc.* (1956) 225
322. S. Bratož, D. Hadži, N. Sheppard, *Spectrochim. Acta* 8 (1956) 249
323. R. C. Millikan, K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3515
324. Y. Mikawa, J. W. Brasch, R. J. Jakobsen, *J. Mol. Spectrosc.* 24 (1967) 314
325. G. N. Robertson, M. C. Lawrence, *Chem. Phys.* 62 (1981) 131
326. H. R. Zelsmann, Y. Marechal, *J. Mol. Struct.* 29 (1975) 357
327. A. Almenningen, O. Bastiansen, T. Motzfeldt, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 2848
328. A. Almenningen, O. Bastiansen, T. Motzfeldt, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 747
329. J. E. Bertie, K. H. Michaelian, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 886
330. A. Karpfen, *Chem. Phys.* 88 (1984) 415
331. G. M. R. S. Luiz, A. Scalabrin, D. Pereira, *Infrared Phys. Techn.* 38 (1997) 45
332. M. Hippler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 1457
333. I. Bakó, G. Schubert, T. Megyes, G. Pálinkás, G. I. Swan, J. Dore, M.-C. Bellisent-Funel, *Chem. Phys.* 306 (2004) 241
334. A. K. Roy, A. J. Thakkar, *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 347
335. L. E. Fernández, A. C. Gómez Marigliano, E. L. Varetti, *Vib. Spectrosc.* 37 (2005) 179
336. D. Hadži, N. Sheppard, *Proc. R. Soc. Lond.* A216 (1953) 274
337. F. A. Cotton - *Teoria grup: zastosowania w chemii*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1973
338. E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross – *Molecular Vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*, McGraw-Hill, New York, 1955
339. F. Dushinsky, *Acta Physicochem. URSS* 7 (1937) 551
340. E. V. Doktorov, I. A. Malkin, V. I. Man'ko, *Chem. Phys. Lett.* 46 (1977) 183
341. M. Z. Zgierski, *Chem. Phys.* 108 (1986) 61
342. M. Makowski, M. T. Pawlikowski, *Chem. Phys. Lett.* 388 (2004) 367
343. B. Hachuła, M. Nowak, J. Kusz, *wysłane*

344. Dane krystalograficzne odnośnie molekuly 2-metyloimidazolu znajdują się w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Centre* pod numerem *CCDC-709669*
345. H. T. Flakus, A. Bryk, *J. Mol. Struct.* 385 (1996) 35
346. A. Machelska, *Praca doktorska*, Uniwersytet Śląski, Katowice, 1999
347. J. A. Paixão, A. M. Beja, M. R. Silva, L. A. da Veiga, A. C. Serra, *Acta Cryst. C* 56 (2000) 1348
348. F. Iwasaki, *Acta Cryst. B* 33 (1977) 1646
349. J. P. Jasiński, R. J. Butcher, B. Narayana, M. T. Swamy, H. S. Yathirajan, *Acta Cryst. E* 64 (2008) o187
350. H. T. Flakus, B. Hachuła, *wysłane*
351. R. E. Jones, D. H. Templeton, *Acta Cryst.* 11 (1958) 484
352. I. Nahringsbauer, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 453
353. P.-G. Jönsson, *Acta Cryst. B* 27 (1971) 893
354. A. Albinati, K. D. Rouse, M. W. Thomas, *Acta Cryst. B* 34 (1978) 2184
355. R. Boese, D. Blaser, R. Latz, A. Baumen, *Acta Cryst. C* 55 (1999) 9900001
356. D. R. Allan, S. J. Clark, *Phys. Rev. B, Condens. Mat.* 60 (1999) 6328
357. A. Dawson, D. R. Allan, S. Parsons, M. Ruf, *J. Appl. Crystallogr.* 37 (2004) 410
358. J. L. Derissen, P. H. Smit, *Acta Cryst. A* 33 (1977) 230
359. K. Kosugi, T. Nakabayashi, N. Niski, *Chem. Phys. Lett.* 291 (1998) 253
360. T. Nakabayashi, K. Kosugi, N. Niski, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 8595
361. R. S. Payne, R. J. Roberts, R. C. Rowe, R. Docherty, *J. Comp. Chem.* 19 (1998) 1
362. J. Dreyer, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 184306
363. D. Chopra, A. Choudhury, T. N. G. Row, *Acta Cryst. E* 59 (2003) o433
364. Kompletne dane krystalograficzne zostały zamieszczone w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Center* pod numerem *CCDC-697569*
365. B. Hachuła, M. Nowak, J. Kusz, *Acta Cryst. C* 64 (2008) o357
366. M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Cryst. B* 46 (1990) 256
367. J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1555
368. W. D. S. Motherwell, G. P. Shields, F. H. Allen, *Acta Cryst. B* 55 (1999) 1044
369. A. S. H. Hameed, G. Ravi, R. Dhanasekaran, Y. Ramasamy, *J. Cryst. Growth* 212 (2000) 227
370. S. W. Ng, *Acta Cryst. E* 63 (2007) o2732

371. Kompletne dane krystalograficzne zostały zamieszczone w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Center* pod numerem CCDC-697588
372. B. Hachuła, A. Pyzik, M. Nowak, J. Kusz, *Acta Cryst. C* 64 (2008) o398
373. S. Swaminathan, T. M. Vimala, H. Lotter, *Acta Cryst. B* 32 (1976) 1897
374. R. F. Bryan, D. H. White, *Acta Cryst. B* 38 (1982) 1014
375. J.-C. Wallet, E. Molins, C. Miravittles, *Acta Cryst. E* 57 (2001) o1073
376. Kompletne dane krystalograficzne zostały zamieszczone w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Center* pod numerem CCDC-734940
377. Kompletne dane krystalograficzne zostały zamieszczone w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Center* pod numerem CCDC-734939
378. V. Benghiat, L. Leiserowitz, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1972) 1763
379. S. Parveen, R. J. Davey, G. Dent and R. G. Pritchard, *Chem. Commun.* (2005) 1531
380. H. T. Flakus, B. Hachuła, *Chem. Phys.* 345 (2008) 49
381. *Cambridge Crystallographic Data Center*, Tetrol01, CSD version 5.28, November 2006
382. L. J. Bellamy, P. E. Rogasch, *Proc. R. Soc. Lond. A* 257 (1960) 98
383. D. Hadži, *J. Mol. Struct.* 177 (1988) 1
384. L. Sobczyk, *J. Mol. Struct.* 177 (1988) 111
385. S. J. Grabowski, T. M. Krygowski, *Chem. Phys. Lett.* 305 (1999) 247
386. A. Katrusiak, *J. Mol. Struct.* 269 (1992) 329
387. A. Katrusiak, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 2992
388. A. Katrusiak, *Wiad. Chem.* 48 (1994) 817
389. A. Katrusiak, *Crystallogr. Rev.* 9 (2003) 87
390. A. Katrusiak, *Crystallogr. Rev.* 9 (2003) 91
391. C. C. Wilson, A. E. Goeta, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2095
392. M. Ichikawa, K. Motida, N. Yamada, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 874
393. A. Katrusiak, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 589
394. B. E. Conway, *Can. J. Chem.* 37 (1959) 178
395. H.-H. Limbach, J. Manz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 102 (1998) 289
396. Ch. Rambaud, H. P. Trommsdorff, *Chem. Phys. Lett.* 306 (1999) 24
397. K. Ravikumar, S. S. Rajan, V. Pattabhi, E. J. Gabe, *Acta Cryst. C* 41 (1985) 280
398. Yang Bae Kim, Hyun June Song, *Arch. Pharm. Res.* 7 (1984) 137
399. Yang Bae Kim, Hyun June Song, Il Yeong Park, *Arch. Pharm. Res.* 10 (1987) 232
400. Kompletne dane krystalograficzne zostały zamieszczone w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Center* pod numerem CCDC-735269